



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

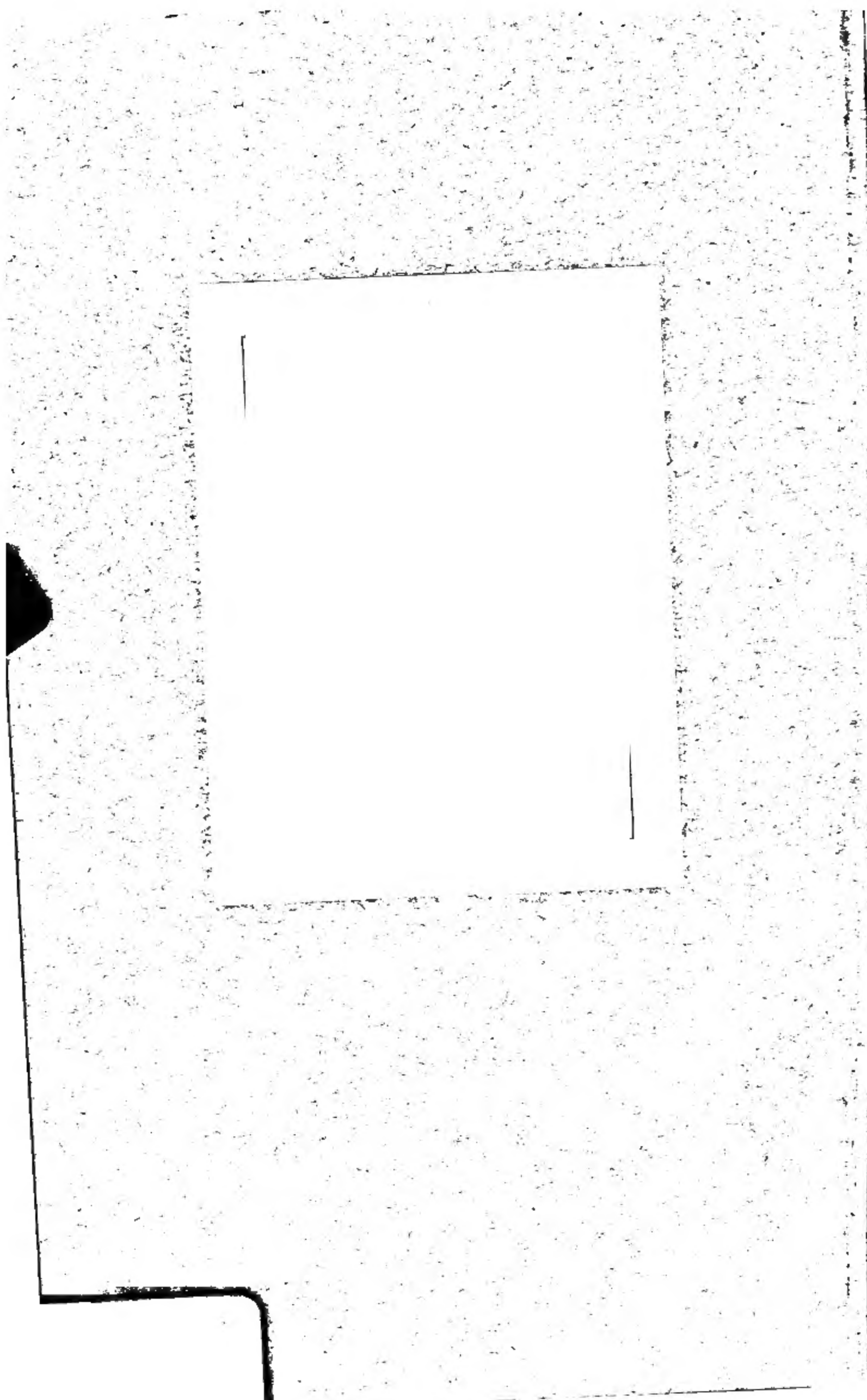
Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>



Ch. 1

Q 1

1

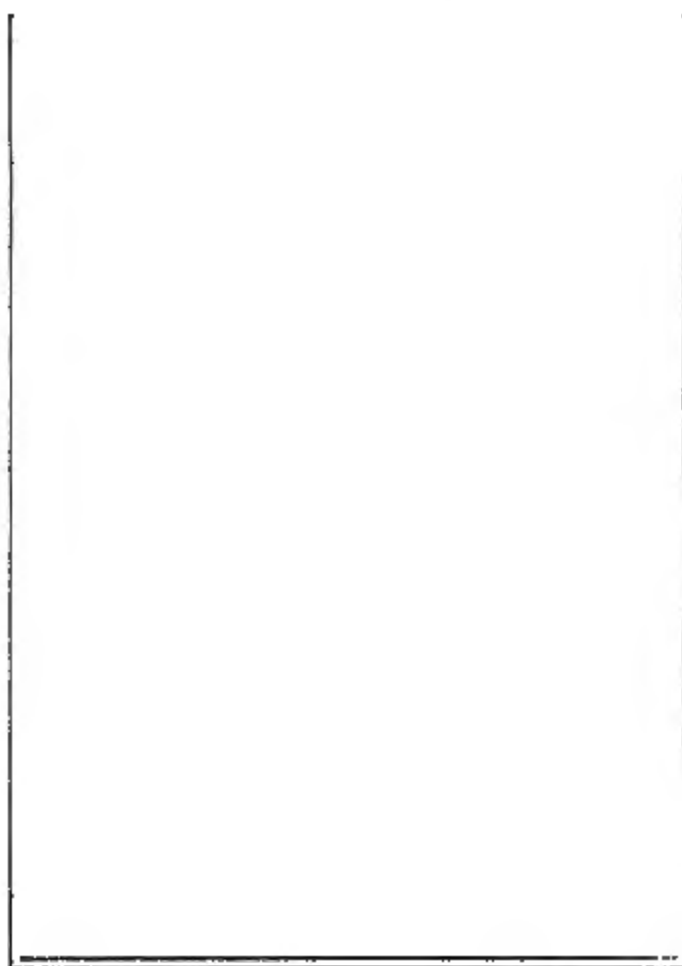
A 64

01/11/72

Q1

1

.A64



Q 11

1

A 64



8219

ANNALES
DE
E ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1906.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME VIII.

PARIS,
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS,
MEMBRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1906

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES EXISTANT DANS LES VÉGÉTAUX VIVANTS ET DANS LES PRODUITS DE LEUR DÉCOMPOSITION, SUBSTANCES HUMIQUES, NATURELLES ET ARTIFICIELLES, ET SUR LE RÔLE DE CES COMPOSÉS EN PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE ET EN AGRICULTURE;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

En poursuivant mes recherches sur la Chimie végétale agricole, j'ai été amené à entreprendre une étude d'ensemble sur les composés alcalins insolubles et en particulier sur les dérivés potassiques existant au sein des végétaux vivants, ainsi que sur ceux qui subsistent dans les produits de la décomposition des plantes mortes, à partir du moment de la disparition de la vie, et au cours de leurs transformations progressives en matières humiques. Ces transformations peuvent, on le sait, avoir lieu à la surface du sol, soit dans son épaisseur, en donnant naissance à des substances diverses, azotées et non azotées, qui entrent dans la constitution du sol forestier, du sol agricole, du sol des prairies, ainsi que des engrais et des amendements employés pour les utiliser. Ces différentes substances sont susceptibles de rentrer en sens inverse dans le cycle agricole, naturel et artificiel, en jouant un rôle essentiel au cours du développement des plantes.

157513

La constitution des matières humiques naturelles est liée étroitement avec celle des matières humiques artificielles : je veux dire celles qui résultent de l'action des acides, ou des alcalis, et même de la chaleur, sur les principes immédiats des végétaux. J'ai dû dès lors étendre mes études aux matières humiques artificielles.

Rappelons, d'ailleurs, qu'au cours de mes recherches de *Chimie végétale et agricole* (t. IV) j'ai publié diverses expériences relatives aux composés potassiques insolubles existant dans les plantes vivantes (p. 54), dans le sol végétal (p. 117), dans les terreaux (p. 57), ou susceptibles de s'y former : notamment par l'action directe de la potasse ou de l'ammoniaque sur l'acide humique artificiel (p. 118, 120 et suiv., p. 143, 157). La soude forme également des composés humiques insolubles, et l'ammoniaque des composés amidés dérivés des mêmes acides.

On sait que l'existence de semblables sels potassiques insolubles est exceptionnelle parmi les composés étudiés communément en Chimie; elle est d'autant plus intéressante, en Chimie comme en Physiologie, qu'elle devient l'origine de réactions singulières. Les acides qui les constituent appartiennent le plus souvent au groupe des acides à poids moléculaire élevé et polyvalents, résultant de condensations et polymérisations, tels que les silicates et les acides humiques.

C'est pourquoi j'ai cru opportun d'approfondir l'étude de semblables composés, et spécialement les réactions et échanges, susceptibles de déterminer, au cours de la vie végétale et de ses différentes périodes, la fixation et l'élimination des alcalis, entre les plantes et les substances humiques d'une part; mises en présence, d'autre part, avec les sels solubles de potasse et de chaux, formés par les acides forts et sels faibles contenus dans les eaux souterraines, dans le sol et dans les engrais.

Les problèmes ainsi soulevés sont nombreux et intéres-

PLANTES VIVANTES : COMPOSÉS ALCALINS, INSOLUBLES, et j'en poursuis l'étude aux points de vue qu'ils comportent; ils m'ont occupé pendant une partie de l'année 1905. Voici la liste des Mémoires déjà consacrés :

PREMIER MÉMOIRE. — Recherches sur les alcalins insolubles contenus dans les végétaux et spécialement les plantes annuelles, telles que les céréales (tiges et feuilles), genre *Festuca* (foin).

DEUXIÈME MÉMOIRE. — Mêmes recherches sur les arbres, tels que le *Chêne* : feuilles, tronc et écorce.

TROISIÈME MÉMOIRE. — Sur les composés alcalins, contenus dans les feuilles mortes.

QUATRIÈME MÉMOIRE. — Sur les composés alcalins, contenus dans les substances humiques d'origine organique, telles que le terreau.

CINQUIÈME MÉMOIRE. — Sur les composés alcalins solubles, formés par les substances humiques d'origine organique, telles que l'acide humique et un composé azoté analogue.

SIXIÈME MÉMOIRE. — Sur les composés alcalins, contenus dans les produits de la décomposition pyrogénée des végétaux, tels que le charbon de bois.

Je poursuis ces études sur les différentes parties de plantes et aux différentes périodes de végétation, suivant ma méthode ordinaire.

Indiquons d'abord en peu de mots la marche générale et comparative, suivie dans cet ordre d'expériences :

1° *Macérations à froid et à chaud*, avec une certaine quantité d'eau pure; on a déterminé le poids et la composition spéciale de la portion soluble et de la portion insoluble;

2° *Distillation avec l'eau*, au bain d'huile ou

et *distillations avec des solutions salines*, telles que les solutions étendues de chlorures et d'acétates;

3° *Macérations à froid et à chaud*, avec une solution de *chlorure de potassium*. Dans les macérations à chaud, l'eau évaporée était renouvelée à mesure;

4° *Macérations avec une solution étendue de chlorure de calcium*;

5° *Macérations avec une solution étendue d'acétate de potassium*;

6° *Macérations avec une solution étendue d'acétate de calcium*;

7° et 8° Des expériences analogues ont été faites, pour certains cas, avec une *solution étendue d'acétate de sodium* et avec une *solution étendue d'acétate de magnésium*.

On a déterminé généralement, dans ces essais, les doses de potasse et de chaux existant sous forme soluble et sous forme insoluble, tant dans les matières mises en œuvre (*état initial*) que dans les matières retrouvées (*état final*) après les opérations. Des déterminations semblables ont été faites dans des cas particuliers pour la soude et la magnésie.

Au cours de ces expériences, chacune des matières premières a été analysée et l'on y a dosé :

(a). La *matière fixe* à 110° et l'eau susceptible d'être évaporée pendant le séjour dans l'étuve, à cette température, jusqu'à poids constant;

(b). Les éléments organiques : carbone, hydrogène, azote, oxygène;

(c). Le poids total des matières minérales susceptibles d'être obtenues par incinération, et le dosage particulier du potassium, du calcium, de la silice, et dans certains cas celui du sodium, du magnésium, de l'aluminium et du fer, du phosphore, etc.

Cela fait, on a recherché la nature, l'énergie relative et la constitution des acides, susceptibles de former les sels

9 PLANTES VIVANTES : COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES.

insolubles des métaux alcalins : ceux du potassium en particulier. On a eu recours aux épreuves suivantes, exécutées sur des poids connus de la matière initiale :

1° Lors des distillations faites avec des solutions salines d'acétates, on a déterminé la dose d'acide acétique passée à la distillation, poussée jusqu'à un certain point.

2° On a également cherché à exécuter la détermination du titre acide dans les solutions obtenues par macération, *sans distillation*. Mais cette détermination est assez incertaine, à cause de l'existence dans les liqueurs de matières tinctoriales brunes, qui rendent l'observation directe de l'acidité par addition de teinture de tournesol impossible, et qui entravent même les essais à la touche.

3° Dans un certain nombre de cas, on a fait agir d'abord sur les matières étudiées l'acide chlorhydrique étendu, lequel décompose d'ordinaire la totalité des sels alcalins insolubles et met en liberté les acides humiques demeurés insolubles. On lave, de façon à éliminer l'excès d'acide, puis on fait macérer la matière insoluble avec des solutions d'acétates alcalins, de façon à régénérer les sels alcalins insolubles : ce qui achève d'en définir l'existence et le caractère.

PREMIER MÉMOIRE.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES CONTENUS DANS LES TISSUS VÉGÉTAUX VIVANTS : PLANTES ANNUELLES, GRAMINÉES ;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences qui vont être exposées ont porté sur des végétaux vivants, appartenant au groupe des plantes annuelles et à la famille des Graminées : plus spécialement à celles qui poussent dans le sol des prairies. J'ai opéré

surtout sur le foin, obtenu par un mélange de diverses espèces de *Festuca*, tiges et feuilles; substance qui a été l'objet de beaucoup d'études de ma part, à d'autres points de vue.

I. — *État initial. — Macération.*

J'ai déterminé la composition de la matière première (foin récolté le 24 août 1905), en eau et matière fixe à 110°; puis j'ai passé la matière fixe au moulin et j'en ai déterminé la portion soluble dans l'eau, et la portion insoluble par macération de 4 heures à 80°, suivie d'un épuisement à froid.

Un échantillon de chacune de ces matières a été analysé complètement, de façon à déterminer :

Le poids relatif de la matière organique et celui des cendres;

Puis les doses de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, d'une part; celles de la potasse, de la chaux, de la silice, etc., de l'autre.

Voici les résultats observés :

100^g de matière ont perdu à l'étuve, à 110° : 67^g,84.

Les 32^g,16 de matière fixe, pesés dans les conditions ordinaires, ont été séparés par l'action de l'eau (avec épuisement), en partie soluble et partie insoluble :

Soit, pour 100 parties,

72,2 portions insolubles et 27,8 portions solubles.

1° *Matière soluble.* — L'incinération de 100^g de la portion *soluble* a fourni

Matière organique.	81,1	} 100
Cendres.	18,9	

Soit, pour 100 parties de la matière organique : 23,3 de cendres.

PLANTES VIVANTES : COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES

La matière organique renfermait :

C.....	49,44
H.....	6,65
Az.....	2,20
O, etc.....	41,71
	<hr/> 100,00

Les cendres :

K ² O	5,95
CaO	2,56
SiO ²	5,38
Alumine, acide phosphorique et analogues	0,76
	<hr/> 14,65
Acide carbonique, composés divers et perte.....	8,65 (1)

2° *Matière insoluble.* — L'incinération de 100^s portion *insoluble* dans l'eau a fourni

Matière organique.....	95,94	} 100
Cendres.....	4,06	

Soit, pour 100 parties de la matière organique :
de cendres.

(1) Dans le calcul du présent Mémoire, on s'est borné à retr: du poids total de la matière séchée à 110°, le poids des cendre obtenir le poids de la matière organique. En réalité, il convi d'ajouter à celle-ci le poids du carbone contenu dans l'acide nique resté uni à la potasse et à la chaux, poids voisin de 1 tième. Par compensation, il faudrait encore, pour reconstituer l posé acide uni avec les bases, ajouter par le calcul à la matièr nique les éléments de l'eau H²O, à la place de ceux des oxydes a potasse K²O, soude Na²O, chaux CaO, etc. : soit 1,7 d'oxygène d'hydrogène. Le poids total ainsi reconstitué s'élèverait vers 103 de 100. Mais les proportions relatives en centièmes seraient é modifiées. Dès lors on n'a pas cru utile d'établir ce calcul, hypothétique.

La matière organique ci-dessus renfermait :

C	49,51
H	6,31
Az	2,21
O, etc.....	41,97
	<hr/>
	100,00

Les cendres :

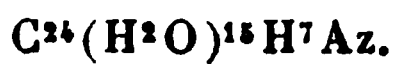
K ² O.....	0,13
Ca O	0,62
Si O ²	2,31
Alumine, acide phosphorique, etc.	0,41
	<hr/>
	3,47
Acide carbonique, composés di- } vers et perte.....	0,74

On remarquera, en premier lieu, que la partie soluble contient la majeure partie des composés minéraux : non seulement, comme on devait s'y attendre, pour la potasse, mais aussi pour la chaux et la silice.

Cependant il existait dans la plante une dose notable de potasse, engagée dans un composé insoluble dans l'eau : près de 2 centièmes de la potasse totale.

En second lieu, et ceci est très digne d'intérêt, la composition centésimale de la matière organique insoluble a été trouvée la même sensiblement que celle de la matière soluble, pour les genres de plantes mises en expérience : car cette remarque n'est pas générale.

En fait, cette composition, dans le cas actuel, répond à peu près aux rapports empiriques suivants :



Il convient d'observer que, dans la partie soluble, cette matière organique est combinée avec des doses d'alcali beaucoup plus fortes que dans la partie insoluble.

La matière insoluble, distillée avec de l'eau pure, a

fourni une liqueur neutre, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal, mais sans furfurol.

La même *matière insoluble, distillée avec une solution étendue d'acétate de potasse*, a fourni une liqueur acide. Mais on n'a pas cru devoir prolonger la distillation, pour ne pas provoquer une décomposition pyrogénée proprement dite.

II. — *Doubles décompositions salines.*

J'ai pesé plusieurs échantillons de la matière insoluble, séchée à 110°, de 10^g chacun, et j'ai fait digérer chacun de ces échantillons.

1° On a opéré avec une solution d'*acétate de potassium* (5^g dissous dans 50^{cm³} de liqueur et additionnés de 200^g d'eau. On a opéré sur un échantillon à froid pendant 48 heures, et sur un autre échantillon à chaud vers 80° pendant 6 heures).

On a séparé ensuite la partie soluble de la partie insoluble, après avoir bien épuisé celle-ci sur un filtre taré et exempt de cendres. Cet épuisement a eu lieu à froid par une lixiviation méthodique, qui a exigé environ un demi-litre d'eau distillée; l'eau qui passait sur le filtre ne laissait plus à la fin de résidu fixe appréciable.

On a ensuite évaporé les eaux de lavage et desséché le résidu à l'étuve à 110°; puis on l'a pesé.

On a séché de même la partie insoluble, on l'a pesée.

On a ensuite incinéré séparément les deux produits et l'on a dosé dans les cendres de chacun d'eux la potasse et la chaux.

2° On a opéré avec une solution d'acétate de calcium (4^g environ dans 50^{cm³} de liqueur, plus 200^{cm³} d'eau). Les opérations, toutes semblables aux précédentes, ont eu lieu à froid et à chaud.

Voici le Tableau des résultats obtenus par l'analyse des produits, dirigée de façon à connaître la répartition finale

des deux bases : potasse et chaux. Je rappellerai que ces résultats ont été obtenus après lixiviation prolongée par l'eau des matières insolubles.

Tous les chiffres sont donnés tels qu'ils ont été observés, sans introduire aucune correction pour les petites erreurs d'expérience.

Acétate de potassium.

	État initial.	Macération à froid.	Macération à chaud (80°).
{ Potasse soluble....	2,50	2,46	1,44
{ » insoluble..	0,12	0,19	0,175
K ² O	2,62	2,65	2,615
{ Chaux soluble....	0,00	0,24	0,25
{ » insoluble...	0,75	0,51	0,50
CaO	0,70	0,75	0,75

La liqueur obtenue, soit à froid soit à chaud, présentait une réaction acide très nette, correspondant à un déplacement d'une dose notable d'acide acétique dans l'acétate (trois à quatre centièmes environ). Mais le dosage exact n'a pu être fait alcalimétriquement, à cause de la coloration de cette liqueur.

Acétate de calcium.

	État initial.	Macération à froid.	Macération à chaud (80°).
{ Potasse soluble....	0,00	0,082	0,084
{ » insoluble..	0,12	0,032	0,027
K ² O.....	0,12	0,114	0,111
{ Chaux soluble....	2,84	2,78	2,78
{ » insoluble...	0,75	0,78	0,79
CaO	3,59	3,56	3,37

D'après ces chiffres, les macérations, soit à froid, soit

PLANTES VIVANTES : COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES

à chaud (80°), ont fourni à peu près les mêmes résultats et équilibres.

En présence de l'acétate de potassium, la matière organique insoluble a fixé une dose de potasse excédant à peine la moitié de celle qu'elle contenait d'abord. Mais en même temps un tiers de la chaux de la matière insoluble est entré en dissolution : dose fort inférieure à l'équivalent de la potasse fixée.

Il semble donc qu'en présence de l'excès de potasse apporté par l'acétate de cette base, l'acide organique soluble contenu dans la plante ait formé un sel soluble de potassium et de calcium.

Réciproquement, en présence de l'acétate, c'est-à-dire d'un excès de chaux, la matière organique insoluble perdue, au contraire, près des trois quarts de sa potasse, tandis qu'elle fixait une dose de chaux faible sans excès, mais à peu près équivalente à la potasse déplacée. Ces deux phénomènes sont évidemment corrélatifs.

Leur caractère exceptionnel est surtout frappant quand on touche la fixation de la potasse. En effet, les sels de potasse, formés par presque tous les acides connus, possèdent une solubilité dans l'eau assez sensible pour ne pas leur permettre de résister aux opérations de lixiviation prolongée, pratiquées dans mes expériences.

Parmi les sels de chaux, au contraire, il en est un grand nombre, tels que l'oxalate de chaux, dont l'insolubilité presque absolue permettrait d'expliquer leur persistance dans les matières végétales examinées et, par contre, leur intervention dans la formation de certaines décompositions, et dans les phénomènes d'équilibre.

Tels sont les faits observés dans l'étude des sels solubles de potassium et de calcium constitués par les extraits contenus dans les feuilles et tiges de végétaux appartenant à la famille des Graminées. Ces faits peuvent être envisagés à différents points de vue.

signalons d'abord les équilibres complexes entre les et composés solubles formés par les bases, et les composés insolubles des mêmes bases, formés par les principes contenus dans les plantes. Insistons spécialement sur les équilibres entre la potasse et la chaux des mêmes bases, combinés tant sous forme soluble que sous forme insoluble dans les sels et dans les combinaisons humiques.

Les divers équilibres ont été définis dans les pages précédentes. On a montré en particulier comment la potasse et la chaux se déplacent en partie et réciproquement :

dans leurs combinaisons solubles, soit dans leurs combinaisons insolubles, suivant leurs proportions et la nature relative des acides mis en présence, spécialement dans le cas des acides faibles, tels que l'acide acétique.

Avec les acides forts, tels que l'acide chlorhydrique, les effets analogues sont presque insensibles, le chlorure de potassium n'étant décomposé que suivant une proportion très faible; tandis que l'acide chlorhydrique déplace complètement la potasse, précédemment unie sous forme insoluble avec les acides végétaux contenus dans les plantes examinées.

Ces résultats sont fort intéressants pour la statique chimique.

Remarquons en tout cas, qu'il ne s'agit pas ici de la formation des sels préexistants, en totalité et sans décomposition propre, telle qu'on l'admet dans certains cas, sous l'influence supposée des phénomènes capillaires. Or, dans les faits actuels, il y a double décomposition, c'est-à-dire déplacement des acides solubles, tels que l'acide acétique : déplacement constaté soit par distillation, soit même par simple dissolution.

Ajoutons cependant, pour mettre tout à fait la question en évidence, que, si la potasse ne peut guère être extraite directement de ses combinaisons par les acides organiques, lorsqu'elle est engagée au début dans des combinaisons avec des acides forts, tels que les acides chlorhy-

drique ou sulfurique; cependant ces déplacements peuvent être déterminés par réaction complexe, lorsque l'on fait intervenir le concours de l'ammoniaque; celle-ci éliminant les acides forts, en même temps qu'elle donne naissance à des composés amidés, susceptibles de former des composés potassiques insolubles : je reviendrai sur ce point capital en parlant des composés humiques.

Il est facile de concevoir également comment le carbonate de chaux et les phosphates basiques de cette base peuvent jouer un rôle analogue dans la décomposition des sels calcaires, même des sels formés par des acides forts, au sein du sol et des végétaux. On sait d'ailleurs que l'acide chlorhydrique contenu dans le suc gastrique résulte de réactions complexes de cet ordre.

Quoi qu'il en soit, ces phénomènes divers, cette opposition entre les effets produits par la réaction de l'acétate de potassium et par celle de l'acétate de calcium, observables avec les graminées fraîches, sont conformes aux prévisions qui résultent de la Mécanique chimique et des lois générales de l'équilibre : telles que je les ai constatées par l'étude des éthers, et telles qu'elles sont reconnues applicables aux doubles décompositions salines, entre sels solubles et sels insolubles.

Enfin, il est utile de rappeler que les résultats généraux qui viennent d'être exposés tendent à établir quelque analogie de constitution entre les acides insolubles et polymérisés, renfermés dans les végétaux frais; ainsi qu'avec les acides contenus dans les matières humiques, et même dans les produits charbonneux qui en dérivent : on le montrera avec plus de détails dans les Mémoires suivants.

Il serait facile de développer davantage ces déductions; mais les indications qui précèdent suffisent pour manifester d'une façon significative un ordre de réactions presque inaperçues jusqu'à ce jour, réactions capables de faire passer tour à tour les alcalis à l'état insoluble et à

l'état soluble, par l'intervention des composés contenus dans les végétaux, dans le sol, ainsi que des composés qui résultent de l'altération spontanée des débris végétaux.

A cet égard, il convient d'insister sur les conséquences qui résultent des faits observés, au point de vue physiologique et agricole. En effet, ces dernières conséquences sont applicables à l'emploi des sels renfermés dans les engrais, de ceux que renferme le sol arable, et des sels apportés par les eaux d'irrigation et d'infiltration renfermées dans le sol. Ces faits font comprendre quel rôle peut jouer la potasse des composés solubles contenus dans ces eaux, et notamment celle qui est mise en jeu par l'action dissolvante des eaux sur les sels solubles des engrais : je parle spécialement des sels des acides faibles, tels que carbonates, acétates, tartrates, etc. Cette potasse peut être fixée et rendue insoluble par les matières organiques des végétaux. Elle est ainsi emmagasinée temporairement ; sauf à redevenir soluble et, par suite, assimilable pour la nutrition des plantes, au cours de leur culture. Cette assimilabilité sera déterminée par les doubles décompositions, ou bien encore par la mise à nu de la potasse (ou plutôt de son carbonate), résultant de l'oxydation spontanée des principes insolubles. Des phénomènes analogues sont susceptibles d'être manifestés ainsi : toujours dans des sens opposés, c'est-à-dire tantôt de façon à augmenter la dose de la base soluble, tantôt de façon à accroître la dose de la base rendue insoluble ; ces variations ayant lieu aux dépens de la potasse et de la chaux contenue dans le sol, à l'état de composés tant minéraux (carbonate, silicates, sulfate, phosphates, etc.) qu'organiques.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES CONTENUS DANS LES VÉGÉTAUX VIVANTS (ARBRES) : CHÊNE;

PAR M. BERTHELOT.

Je me propose d'exposer aujourd'hui des expériences exécutées sur les composés alcalins insolubles formés dans le tissu d'un arbre forestier vivant, le chêne (feuilles fraîches caduques, bois et écorce); comparativement avec les graminées annuelles (*Festuca* et herbes du foin), étudiées dans le précédent Mémoire. Les feuilles mortes du chêne seront examinées dans un Mémoire particulier.

Le présent Mémoire se compose de trois parties relatives :

- La première, aux feuilles de chêne fraîches;
- La deuxième, au tronc de ces arbres;
- La troisième, à l'écorce.

PREMIÈRE PARTIE.

Feuilles de chêne fraîches.

Dans la première Partie, j'ai généralisé mes recherches et étendu mes analyses non seulement aux composés insolubles du potassium et du calcium, mais à ceux du sodium et du magnésium.

Les méthodes suivies comportent la même marche que dans le précédent Mémoire; c'est-à-dire que j'ai défini d'abord l'état initial des feuilles fraîches. J'en ai déterminé par *macération* la portion soluble et la portion insoluble dans l'eau et j'ai analysé ces deux portions séparément, de façon à y doser les éléments organiques : carbone, hydrogène, oxygène, azote; et les éléments minéraux jugés propres à intéresser la présente étude : potassium, sodium, calcium, magnésium, silice.

Après avoir étudié l'action de l'eau, j'ai procédé par la méthode des *doubles décompositions salines*, en faisant digérer les feuilles avec les acétates des quatre métaux alcalins ci-dessus; j'y ai joint spécialement l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur ces mêmes feuilles, de façon à les dépouiller d'alcalis, ainsi que la réaction inverse des acétates alcalins sur la matière renfermant les acides organiques mis en liberté par la réaction de l'acide chlorhydrique.

I. — FEUILLES DE CHÊNE FRAICHES : ÉTAT INITIAL.

Le 18 septembre 1905, on a récolté 5^{kg} de feuilles de chêne vertes en bon état; on les a séparées des pétioles, et l'on a découpé les limbes, par 4 ou 6 sections normales à l'axe, en éliminant les pétioles. On a opéré un mélange aussi homogène que possible: ce qui a fourni 1^{kg},500 de feuilles, séchées grossièrement à froid dans l'espace d'une demi-heure.

Ces feuilles, traitées par l'hydrate de chaux à froid, n'ont pas fourni d'ammoniaque.

Leur *distillation avec de l'eau* pure dégage une odeur aromatique spéciale. Le liquide distillé dans les premiers temps, c'est-à-dire en présence d'un grand excès d'eau, a été trouvé neutre; il ne contenait pas de furfurol, mais seulement une trace d'un composé capable de réduire l'azotate d'argent ammoniacal. Les feuilles de chêne se comportent à cet égard comme les feuilles de *Festuca*.

Voici le résultat de l'analyse des feuilles de chêne.

En les chauffant à l'étuve à 110°, on a obtenu :

100^g matière sèche + 117^g eau (perte).

La matière sèche a été ensuite broyée finement et conservée en vase clos.

Cette matière sèche brûlée à son tour dans une nacelle, par un courant d'oxygène et une colonne d'oxyde de cuivre, a fourni, pour 104^g,8 :

100^g de matière organique + 4^g,8 matière minérale.

Ce poids représente le poids réel observé, diminué du

BRES : COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES

l'acide carbonique qui y était combiné. On a opéré dans les analyses de ce Mémoire, séchée à 110° et pesée, est disposée sur une plaque de porcelaine, que l'on glisse à l'analyse organique, en arrière d'un récipient en cuivre. On opère la combustion au courant lent d'oxygène et l'on recueille l'acide carbonique et l'eau.

Ensuite, on pèse la nacelle, qui contient la substance. On y dose l'acide carbonique, en la faisant étendre, recueillant l'acide carbonique dans un tube à potasse et pesant cet acide. On retranche le poids de cet acide des poids trouvés d'abord; et, d'autre part, on retranche de celui qui a été recueilli à l'analyse organique proprement dite.

D'après ces indications, on voit que le poids trouvé pour la matière minérale, diminué du poids de l'acide carbonique qu'elles renferment. On se rend compte pas exactement à l'équivalence de la décomposition partielle des carbonates de chaux, etc. Cette méthode d'analyse donne les nombres indiqués dans le tableau ci-dessous ceux qui suivent.

de

aniques.	Matières minérales
	44,8 + CO ² .
51,6	Si O ² 1,32
5,7	Ca O 1,36
2,6	Mg O 0,40
39,8	K ² O 0,88
<u>100,0</u>	Na ² O 0,05 à 0,10 (
	<u>4,0</u>
	Divers : 0,8
	<u>4,8</u>

On a dosé la potasse et la soude par deux méthodes différentes :

L'une consiste à amener ces deux bases réunies à l'état de sulfates et à déterminer le poids de l'acide sulfurique SO^3 , contenu dans un poids connu des mélanges.

L'autre méthode consiste à précipiter de ce dernier mélange la potasse à l'état de chloroplatinate, après l'avoir changée en chlorure, par le chlorure de baryum, et à peser le chlorure de sodium contenu dans l'eau mère, débarrassée au préalable de platine par l'hydrogène sulfuré.

En opérant avec soin, les résultats sont suffisamment concordants. On a pris la moyenne.

On voit que la soude ne forme qu'une faible fraction, comparée à la potasse, ce qui est conforme aux faits connus. Quant à la magnésie, la dose en est notable.

II. — ACTION DE L'EAU.

Un échantillon des feuilles fraîches a été traité par macération, dans les conditions décrites dans le Mémoire précédent; ce qui l'a partagé en partie soluble et partie insoluble, lesquelles ont été analysées séparément.

On a opéré par macération à froid et par macération à chaud.

1^o Macération à froid.

100^g de l'échantillon frais ont fourni :

Partie insoluble (séchée à 110°)	37,0
Partie soluble (séchée à 110°)	5,3
	<hr/>
Total	42,3

Soit, pour 100 de matière séchée à 110°, en portions séparées :

Partie insoluble	87,5
Partie soluble	12,5

ARBRES : COMPOSÉS ALGALINS INSOLUBLES

La *partie soluble* contenait, pour 100^g de matière organique :

C.....	46,60	Mat. min.....	10,8 +
H.....	4,85	SiO ²	0,9
Az.....	0,59	CaO.....	2,3
O.....	47,96	MgO.....	1,05
	<u>100,00</u>	K ² O.....	6,0
		Na ² O.....	0,17
			<u>10,42</u>

La *partie insoluble* contenait, pour 100^g de matière organique :

C.....	53,4	Mat. min..	4,3 + CO ²
H.....	6,3	SiO ²	1,47
Az.....	3,4	CaO.....	1,40
O.....	36,9	MgO.....	0,30
	<u>100,0</u>	K ² O.....	0,17
		Na ² O.....	à peu près n

D'après ces chiffres, la matière organique soluble est sensiblement plus pauvre en carbone et plus oxygène que la matière insoluble; ainsi qu'on peut l'attendre.

Le rapport de l'hydrogène au carbone est un peu plus fort dans la matière insoluble. Mais la différence est surtout sur l'azote, concentré en presque totalité dans la matière insoluble.

Les feuilles de chêne contrastent à cet égard avec les feuilles de *festuca* dans lesquelles le carbone et l'azote offrent à peu près les mêmes rapports dans la partie soluble et la partie insoluble (p. 11 et 12).

La matière insoluble des feuilles de chêne contient plus de matière minérale en poids absolu que la partie soluble, mais moitié moins en proportion relative.

La potasse et la soude se concentrent dans la partie soluble. La magnésie et même la chaux y sont plus abondantes.

relativement, mais non en poids absolu. La soude est à peu près nulle dans la portion insoluble.

On remarquera encore qu'il y a une dose notable de silice dans la partie soluble; quoique cet oxyde domine dans la partie insoluble.

2° *Macération à chaud.*

100^g, échantillon frais, ont fourni :

Partie insoluble séchée à 110°...	33,1
Partie soluble séchée à 110°....	11,2
Total.....	44,3

Soit, pour 100^g séchés à 110°, en deux parties séparées :

Partie insoluble.....	74,8
Partie soluble.....	25,2

La quantité relative de matière solubilisée dans les feuilles de chêne a donc été à peu près doublée en opérant à chaud.

Examinons maintenant la partie soluble et la partie insoluble séparément, d'après des analyses spéciales.

La *partie soluble* contenait pour 100 de matière organique :

C.....	49,2	Mat. min.	8,6 + CO ²
H.....	5,3	SiO ²	1,0
Az.....	0,82	CaO.....	1,15
O.....	44,7	MgO.....	0,8
	<u>100,0</u>	K ² O.....	3,56
		Na ² O.....	0,25

La *partie insoluble* contenait, pour 100 de matière organique :

C.....	53,2	Mat. min.	4,3 + CO ²
H.....	6,1	SiO ²	1,4
Az.....	3,3	CaO.....	1,55
O.....	37,4	MgO.....	0,24
	<u>100,0</u>	K ² O.....	0,20
		Na ² O.....	insensible

Les résultats de la macération à chaud sont analogues à ceux de la macération à froid ; avec cette différence toutefois que la dose de matière soluble, tant organique que minérale, étant accrue, la composition de ces deux portions tend à se rapprocher de celle de la matière insoluble. Cette dernière est à peu près la même dans les macérations à chaud et à froid.

Comme contrôle de ces résultats, voici le calcul de la composition totale de la matière, évaluée d'après les analyses séparées de la partie soluble et de la partie insoluble, combinées avec l'évaluation du rapport trouvé entre les deux parties ⁽¹⁾ :

	Soluble.		Insoluble.	Trouvée.	Calculée.
Carbone....	12,0	+	40,2	= 52,2....	51,9
Hydrogène .	1,3	+	4,6	= 5,9....	5,7
Azote	0,19	+	2,49	= 2,68...	2,6
Si O ²	0,97	+	0,25	= 1,22...	1,28
Ca O.....	0,25	+	1,12	= 1,37...	1,31
Mg O	0,18	+	0,18	= 0,36...	0,37
K ² O.....	0,82	+	0,04	= 0,86...	0,82
Na ² O.....	0,06				0,05 à 0,10

Si l'on compare ces résultats avec l'analyse des *feuilles de chêne mortes* qui sera donnée plus loin on remarque que la composition de la matière organique totale y est à peu près la même que celle de la matière insoluble des feuilles fraîches ; sauf perte de près de la moitié de l'azote. Au contraire les matières minérales, la silice surtout, y sont beaucoup plus abondantes : circonstance attribuable en grande partie au contact des feuilles mortes avec le sol qui y adhère. La dose de la potasse

(¹) Je donne les résultats effectifs obtenus dans les analyses, sans essayer de corriger les petites différences relatives au poids total de chaque substance ; différences qui résultent en partie des erreurs d'expériences, inévitables dans des manipulations aussi compliquées, et, en partie, aussi, de l'absence d'homogénéité absolue entre les échantillons mis en œuvre au cours d'une même série d'essais.

demeurée insoluble est d'ailleurs à peu près la même.

Ajoutons ici que les feuilles de chêne mortes ont fourni à la distillation du furfurol, lequel n'a pas été observé avec les feuilles fraîches.

Avec *les feuilles vivantes de Festuca* (graminées), comme je l'ai dit tout à l'heure, la composition de la matière organique soluble a été trouvée à peu près la même que celle de la matière insoluble; contrairement aux feuilles de chêne.

La potasse, dans les portions solubles et insolubles, était à peu près la même pour les graminées étudiées que pour les feuilles de chêne. Tandis que la dose de silice est beaucoup plus considérable, comme on le sait d'ailleurs, pour les graminées.

III. — FEUILLES DE CHÊNE FRAICHES. — DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES.

Ces expériences ont été exécutées dans les conditions décrites plus haut pour le foin.

Voici le Tableau des résultats :

1. — Action de l'acétate de potassium.

	État initial.	Macération	
		à froid.	à chaud.
Potasse soluble (sol. saline).	$2,54 + 0,67 = 3,21$	3,0	3,0
» insoluble	0,16	0,3	0,23
K ² O	3,37	3,3	3,23
Chaux soluble	0,10	0,22	0,23
» insoluble	1,22	1,13	1,12
Ca O	1,32	1,35	1,35
Magnésie soluble	0,11		0,17
» insoluble	0,26		0,18
Mg O	0,37		0,35
Na ² O soluble : 0,05. Variations non mesurables.			

potasse soluble a un peu augmenté.

La magnésie ont été au contraire solubilisées à faible dose, tous ces résultats sont conformes à la théorie générale des équilibres résultant de doubles décompositions (p. 16).

— *Action de l'acétate de sodium.*

	État initial.	Macération. à chaud.
NaCl (solution saline). . .	1,70 + 0,05	1,5
Na ₂ CO ₃	0,00	0,1
Na ₂ O	1,75	1,6
Na ₂ SO ₄	0,67	0,74
Na ₂ PO ₄	0,16	0,13
Na ₂ SiO ₃	0,83	0,87
Na ₂ BO ₃	0,10	0,20
Na ₂ AlO ₃	1,22	1,15
Na ₂ FeO ₄	1,32	1,35
Na ₂ SiO ₃	0,11	0,10
Na ₂ AlO ₃	0,26	0,25
Na ₂ O	0,37	0,35

La quantité de soude est devenue insoluble: la potasse et la chaux ont été solubilisées pour partie.

Ces résultats sont susceptibles d'applications à la végétation sur terrains salés, à la condition de faire intervenir des réactions qui changent une partie du chlorure de sodium en carbonate et autres sels d'acides faibles.

— *Action de l'acétate de calcium.*

	État initial.	Macération à chaud.
CaCl ₂ (solution saline). . .	1,32 + 0,16	0,67
CaCO ₃	0,71	1,41
CaO	2,17	2,08

BERTHÉLOT.

	État initial.	Macération à chaud.
Potasse soluble	0,67	0,86
» insoluble.	0,16	0,04
K^2O	0,83	0,90
Magnésie soluble	0,11	0,25
» insoluble	0,26	0,15
MgO	0,37	0,40

Une proportion notable de la chaux est devenue insoluble; tandis que la potasse et la magnésie ont été en partie solubilisées.

Ces résultats peuvent trouver leur application aux végétaux développés dans les terrains calcaires.

4. — *Action de l'acétate de magnésium.*

	État initial.	Macération à chaud.
Magnésie soluble (solution saline) . .	1,54 + 0,11	1,27
» insoluble	0,26	0,43
MgO	1,91	1,70
Potasse soluble	0,67	0,83
» insoluble	0,16	0,03
K^2O	0,83	0,86
Chaux soluble	0,10	0,33
» insoluble	1,22	1,06
CaO	1,32	1,39

La dose de magnésie insoluble s'est accrue; tandis que potasse et la chaux ont été en partie solubilisées.

Ces résultats sont applicables aux végétaux développés dans des terrains contenant de l'eau de mer, dont on connaît la richesse en sels magnésiens, ainsi qu'aux terrains lomitiques.

Ainsi les déplacements des bases alcalines se comportent,

ARBRES : COMPOSÉS ALCALINS INSOLU

pour les quatre ou cinq bases envisagées, c
à la théorie générale des doubles décompos

IV. TRAITEMENT PAR L'ACIDE CHLORHYD

Voici maintenant les résultats comparati
échantillon de feuilles de chêne, séchées à
était traité successivement par l'eau pure
chlorhydrique étendu; puis on a fait agi
potassium. Ces expériences avaient pour obj
la nature du composé acide formant avec
composé insoluble.

Extrait soluble séché à 110°.....
Partie insoluble séchée à 110°.....

Matière minérale.

Pour 100^g de l'*extrait soluble* séché à 1

SiO ²	1,1
Ca O.....	0,7
Mg O.....	0,1
K ² O.....	4,1

Pour 100^g de la *partie insoluble* séchée

SiO ²	1,1
Ca O.....	1,1
Mg O.....	0,7
K ² O..	0,1

La *partie insoluble* dans l'eau a été trait
l'acide chlorhydrique étendu.

100^g de cette matière ont fourni après ce

Produit insoluble.....	
Extrait soluble.....	

Matière minérale.

Pour 100^g de l'*extrait soluble*.

Si O ²	0,39
Ca O	15,70
Mg O	5,2
K ² O	2,1

Pour 100^g de *matière insoluble*.

Si O ²	1,5
Ca O	0,88
Mg O	traces
K ² O	nulle

On voit que toute la potasse et presque toute la magnésie ont été dissoutes; une fraction sensible de la chaux demeurant insoluble.

La matière restée insoluble, après traitements successifs par l'eau et par l'acide chlorhydrique étendu, a été lavée jusqu'à absence d'acidité de l'eau; puis desséchée à 110° et traitée ensuite par une solution d'*acétate de potassium*.

La *liqueur filtrée et distillée* a fourni une dose notable d'acide acétique mis en liberté, lequel a été constaté par sa transformation successive en acétate de baryum cristallisé et éther acétique.

Sur un autre échantillon, étudié sans distillation, on a dosé la potasse et la chaux dans l'*extrait soluble* et dans la matière restée insoluble.

D'autre part, voici les résultats du traitement par macération avec l'*acétate de potassium* :

	État initial.	Après macération à froid.
Potasse soluble.....	2,3	1,7
» insoluble.....	0,0	0,5
K ² O	2,3	2,2
Chaux soluble.....	0,0	0,036
» insoluble.....	0,86	0,81
Ca ² O	0,86	0,85

On voit que le quart environ de la potasse a régénéré un sel insoluble : une partie de la chaux ayant été solubilisée.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que la matière traitée par l'acide chlorhydrique renfermait *un véritable acide insoluble*, dont l'existence explique les faits observés.

Ajoutons que ces résultats sont différents de ceux qu'on observe avec la matière noire constitutive du charbon de bois ; laquelle après traitement chlorhydrique ne renferme plus d'acide susceptible de faire la double décomposition avec les sels de potassium (*voir plus loin*). Elle retient d'ailleurs une certaine dose de la potasse insoluble, même après ce traitement ; ce que ne font pas les feuilles de *chêne*. Ce double caractère distingue donc les composés potassiques insolubles existant dans la feuille vivante et ceux du charbon de bois. De là résulte une certaine lumière sur la constitution et l'énergie relative des acides insolubles formant des composés alcalins insolubles dans les végétaux.

DEUXIÈME PARTIE.

Écorce de chêne.

Il a paru intéressant d'étendre mes recherches aux autres parties du végétal, et notamment au tronc et à l'écorce. L'examen de la sève n'a pu être fait en raison de la saison (fin de l'automne) ; mais j'ai opéré sur le tronc.

J'ai mis en œuvre le chêne aux dépens duquel avaient été prélevées les feuilles : c'était un arbre de 27 ans, bien développé et que j'ai fait abattre le 2 novembre 1905. On a écorcé une partie du tronc, prise à une hauteur notable entre le sol et les grosses branches : l'opération a été exécutée par grattage, au moyen d'un couteau mousse, de façon à isoler autant que possible l'écorce et le bois, qui ont été examinés séparément.

L'écorce, séchée rapidement au contact de l'air, a été

BERTHELOT.

yée au moulin et mise en expérience; séchée à 110°,
a fourni

Pour 100^g de substance sèche..... 18,0 d'eau

La substance sèche, d'après l'analyse, a donné

10 matière organique + 3,1 matière minérale (CO² déduit).

Composition de la matière organique

C.....	54,8
H.....	6,2
Az.....	1,1
O.....	37,9
	<hr/>
	100,0

Action de l'eau. — La macération à froid avec l'eau a
fourni

Partie insoluble.....	97,4	100
Partie soluble.....	2,6	2,8
	<hr/>	
	100,0	

La matière soluble contenait :

Matière organique.		Matière minérale.	
C.....	52,4	Si O ²	1,86
H.....	5,6	K ² O.....	4,18
Az.....	2,55	Ca O.....	3,48
O.....	39,45	Cendres, CO ²	
	<hr/>	compris...	16,0
	100,00		

La matière insoluble contenait :

Matière organique.		Matière minérale.	
C.....	54,4	Si O ²	0,85
H.....	6,2	Ca O.....	1,78
Az.....	1,1	K ² O.....	0,01
O.....	38,3	Divers.....	0,36
	<hr/>		<hr/>
	100,0		3,0 + CO ²

On voit que la potasse est contenue pour les $\frac{15}{16}$, c'est-à-dire presque en totalité, dans la portion soluble.

expériences de double décomposition saline,

Acétate de potassium.

	État initial.	Après réaction.
se soluble...	$1,54 + 0,09 = 1,63$	1,51
insoluble.	<u>0,01</u>	<u>0,05</u>
.....	1,64	1,56

Acétate de calcium.

	État initial.	Après réaction.
soluble.....	$0,84 + 0,08 = 0,92$	0,94
insoluble	<u>1,65</u>	<u>1,63</u>
CaO.....	2,57	2,57
soluble.....	0,09	0,11
insoluble.....	<u>0,01</u>	<u>0,0</u>
K ² O.....	0,10	0,12

es indications, les doses de calcium et de potassiques n'auraient éprouvé par voie de double décomposition que des variations nulles ou faibles et ne pas les erreurs d'expérience; surtout si l'on en fait des variations sensibles de composition des échan-

d'ailleurs ne renfermait que des doses de potassiques excessivement faibles.

insoluble de former des sels potassiques insolubles; il existe donc qu'en proportion nulle ou douteuse de chêne.

TROISIÈME PARTIE.

Tronc de chêne.

dépouillé de son écorce a été scié normale-
sur une série de points distants de 1^{cm} environ,
peseur plusieurs centaines de grammes de sciure
1, et de Phys., 8^e série, t. VIII. (Mai 1906.) 3

de bois, que l'on a étendue sur une grande surface et laissée sécher à l'air pendant quelques heures.

L'analyse de cette matière a fourni

100^g de substance séchée à 110° + 29 d'eau.

D'autre part, le tronc sec a fourni

100^g matière organique + 0,48 matière minérale (CO² déduit).

On remarquera combien ce dernier chiffre est faible.

Matière organique.		Matière minérale.	
C	48,2	Si O ²	0,24
H	6,25	Ca O	0,11
Az	0,22	K ² O	0,06
O	45,33	Divers	0,07
	<hr/> 100,00		<hr/> 0,48

La macération à froid avec l'eau a donné :

Partie soluble :

Matière organique.		Matière minérale.	
C	51,4	Mat. min . . .	7,95 + CO ²
H	4,8	Si O ²	1,07
Az	0,6	K ² O	3,00
O	43,2	Ca O	1,83
	<hr/> 100,0	Divers	2,05

Partie insoluble :

Matière organique.		Matière minérale.	
C	48,5	Mat. min . . .	0,3 + CO ²
H	6,3	Si O ²	0,26
Az	0,17	K ² O	0,05
O	45,03	Ca O	»
	<hr/> 100,00		

Voici les expériences de double décomposition saline, à froid.

S : COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES.

Acétate de potassium.

	État initial.	Après réaction.
soluble.....	$1,60 + 0,10 = 1,70$	1,69
insoluble...	0,05	traces
	<hr/>	
K ² O	1,75	
soluble.....	0,06	0,10
insoluble....	0,09	0,04
	<hr/>	<hr/>
Ca O	0,15	0,14

Acétate de calcium.

soluble.....	$0,91 + 0,06 = 0,97$	1,03
insoluble....	0,09	0,07
	<hr/>	<hr/>
Cu O	1,06	1,10

résultats, l'acide capable de former des composés insolubles n'existe qu'en proportion dans le tronc du chêne; la dose de ces composés est d'ailleurs minime.

En comparant ces observations, comparées avec celles des feuilles de chêne, que les composés insolubles de potassium et les acides qui les engendrent existent dans les feuilles, de préférence au tronc (voir page 10) : les feuilles étant d'ailleurs, comme nous l'avons vu, le siège de la circulation ascendante des liquides.

Les composés insolubles des feuilles de chêne et leurs doubles décompositions sont confirmées par les observations faites sur les feuilles de G

~~~~~

## TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES  
FORMÉS DANS LES FEUILLES MORTES;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai opéré sur *les feuilles mortes des arbres forestiers*, celles du chêne principalement, décolorées et dépouillées des parties vertes par les altérations qui résultent de l'action des agents atmosphériques au cours d'une fin de saison; c'est-à-dire les feuilles sèches et brunies, telles qu'elles sont engendrées chaque année dans les forêts et employées comme couvertures dans les opérations agricoles.

I. — *État initial.*

1. *Analyse.* — On a rassemblé en 1905 une provision de feuilles mortes de 1904, tombées à terre et exposées à l'atmosphère pendant l'hiver; elles provenaient surtout du chêne. On les a lavées à grande eau dans un baquet, à trois reprises, en décantant pour séparer le sable et la terre; on les a égouttées sur des cadres, pressées entre linges tordus, séchées à l'air, puis passées au moulin : ce qui a fourni 833<sup>g</sup> de produit.

Un échantillon moyen a été formé, séché à 110° et analysé. Sur 100 parties on a trouvé :

C = 54,00;

H = 5,83;

Az = 2,03;

O... etc. = 38,14.

Rapports atomiques bruts :  $C^{18}H^{29}O^{14\frac{2}{3}}Az^{\frac{1}{3}}$ .

Cendres : 13,77 en plus.

Eau retenue à froid : 19,8 en plus.

Ces cendres renfermaient :

|                           |                                |
|---------------------------|--------------------------------|
|                           | $\text{Si O}^2 = 6,9;$         |
|                           | $\text{Ca O} = 3,15;$          |
|                           | $\text{P}^2\text{O}^5 = 0,28;$ |
|                           | $\text{K}^2\text{O} = 0,20;$   |
| Alumine et oxyde ferrique | $= 0,43;$                      |
| Autres éléments non dosés | $= 2,81.$                      |

La proportion des matières minérales est beaucoup plus forte que dans les feuilles fraîches, celle de la silice surtout, probablement en raison de l'adhérence des matériaux du sol.

## II. — *Distillations.*

Le produit pulvérulent précédent, dérivé des feuilles mortes, étant distillé avec 10 fois son poids d'eau distillée, a fourni un liquide neutre, à odeur de moisi, renfermant un peu de *furfurol*, nettement caractérisé. Les feuilles fraîches n'ont pas fourni ce composé dans les mêmes conditions.

La distillation du même produit, opérée en présence de 10 fois son poids d'une solution de *chlorure de potassium* ( $1^{\text{mol}} = 10^1$ ), a donné les mêmes résultats.

En présence de 10 fois son poids d'une solution d'*acétate de potassium*, on a obtenu également du furfurol. Mais il a distillé en même temps une certaine dose d'acide acétique : soit, avec  $10^6$  de la poudre des feuilles sèches,  $0^8,007$  dans le premier dixième distillé.

Les feuilles mortes renferment donc certains composés humiques, susceptibles de partager la potasse avec l'acide acétique.

## III. — *Macérations avec l'eau.*

2 jours à froid;  $50^8$  de poudre de feuilles et  $1^1$  d'eau distillée. On a filtré et lessivé avec  $1^1,5$  d'eau.

Macération à  $100^\circ$ , 6 heures <sup>(1)</sup>, puis lessivage à froid.

---

(1) Pendant cette opération, une partie de l'eau s'évaporait et était remplacée à mesure. Il en résulte quelque perte d'acide acétique.

On a déterminé, avec les produits de ces deux opérations, la chaux et la potasse dans la partie restée insoluble et dans la partie soluble. On a rapporté dans le Tableau ci-dessous les poids obtenus à 100<sup>g</sup> de matière organique (cendres déduites et toutes réductions faites) :

|                                  | A froid. | A 100°. |
|----------------------------------|----------|---------|
| { Potasse soluble $K^2O$ .... .. | 0,17     | 0,17    |
| { Potasse insoluble.....         | 0,04     | 0,04    |
| { Chaux soluble $CaO$ .....      | 0,17     | 0,405   |
| { Chaux insoluble.....           | 2,98     | 2,745   |

On voit qu'il existe dans les feuilles mortes, ayant subi les traitements ci-dessus, des composés potassiques insolubles, dont la proportion ne varie pas sensiblement avec la température de la macération.

Les composés calciques, dans les mêmes conditions, sont en majeure partie insolubles. Cependant la dose soluble devient double à 100° (<sup>1</sup>); sans dépasser sensiblement un huitième de la chaux totale.

Rappelons que ces résultats s'appliquent à des feuilles mortes, déjà en majeure partie épuisées par les pluies et par des lavages initiaux; ceux-ci tendent surtout à éliminer la potasse. Or, je me proposais de rechercher la dose de potasse engagée dans des composés insolubles, ou susceptibles de le devenir sous l'influence d'un excès de sels solubles.

#### IV. — *Macérations avec des solutions salines.*

Toutes les expériences qui suivent ont été faites avec 50<sup>g</sup> de feuilles mortes, pulvérisées au moulin, séchées à 110°, et en les mettant en présence de 25<sup>cm³</sup> d'une solution renfermant un équivalent de chlorure ou d'acétate (potassium, calcium) au litre.

---

(<sup>1</sup>) Malgré la perte d'acide volatil.

# FEUILLES MORTES : COMPOSÉS ALCALINS INSOL

On a fait macérer, soit à froid pendant 48 h à 100° pendant 6 heures.

Puis on a lessivé avec 1<sup>l</sup>,5 d'eau distillée.

On a déterminé le titre acide de la liqueur doses de potassium soluble et insoluble; le calcium soluble et insoluble.

Les Tableaux suivants indiquent les résultats calculés pour 100<sup>g</sup> de matière organique ini (cendres déduites, etc.).

## (1). Eau pure.

| A froid.                  |                 |      |         |  |
|---------------------------|-----------------|------|---------|--|
| Potasse                   | { soluble.....  | 0,17 | Potasse |  |
| initiale K <sup>2</sup> O | { insoluble..   | 0,04 | finale  |  |
| Chaux                     | { soluble.....  | 0,17 | Chaux   |  |
| initiale CaO              | { insoluble.... | 2,98 | finale  |  |

## (2). Chlorure de potassium.

|          |                            |      |         |  |
|----------|----------------------------|------|---------|--|
| Potasse  | { soluble... 2,69 + 0,17 = | 2,86 | Potasse |  |
| initiale | { insoluble.               | 0,04 | finale  |  |
| Chaux    | { soluble... 0,17          |      | Chaux   |  |
| initiale | { insoluble.               | 2,98 | finale  |  |

Acidité de la liqueur (2) extrêmement faible.

## (3). Chlorure de calcium.

|          |                            |         |          |
|----------|----------------------------|---------|----------|
| Potasse  | { soluble... 0,17          | Potasse |          |
| initiale | { insoluble.               | 0,04    | finale   |
| Chaux    | { soluble... 0,17 + 3,19 = | 3,36    | Chaux {  |
| initiale | { insoluble.               | 2,98    | finale } |

Acidité 0<sup>g</sup>,017 (évaluée en HCl).

L'acidité est négligeable; c'est-à-dire que l'ac

(1) Sans correction; c'est-à-dire avec les faibles écarts les erreurs d'analyse et de non-identité absolue des échant

(2) Évaluée en HCl (0<sup>g</sup>,02). En réalité, c'est un acide 0



hydrique éprouve à peine quelques indices de déplacement.

En présence du chlorure de potassium, la dose de potassium rendue insoluble s'est accrue d'une façon très sensible; tandis que la dose de calcium soluble s'accroissait corrélativement. Au contraire, la dose de cette dernière base insoluble diminuait.

Sous l'influence d'un excès de chlorure de potassium, il y a donc eu diminution, c'est-à-dire déplacement de la potasse soluble par la chaux insoluble, en proportion sensible.

Au contraire, sous l'influence d'un excès de chlorure de calcium, la dose de potassium insoluble est demeurée à peu près constante, soit à froid, soit à chaud; tandis que la dose de chaux rendue insoluble, empruntée au chlorure de calcium par les matières humiques, s'est accrue d'une façon notable, soit d'un huitième environ.

Voici maintenant les résultats observés avec les acétates de potassium et de calcium.

(4). *Acétate de potassium.*

|                     |             |                      | A froid. A chaud.                                                                                                                     |           |
|---------------------|-------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Potasse<br>initiale | soluble...  | $0,17 + 2,70 = 2,87$ | Potasse                                                                                                                               | 2,45 2,54 |
|                     | insoluble.  | 0,04                 | finale                                                                                                                                | 0,39 0,40 |
| Chaux<br>initiale   | soluble...  | 0,17                 | Chaux                                                                                                                                 | 0,39 0,74 |
|                     | insoluble.. | 2,98                 | finale                                                                                                                                | 2,74 2,57 |
| Titre acide         |             |                      | soit 6 pour 100 à froid, équivaut à $\frac{1}{8}$ de l'acide acétique,<br>soit 18 pour 100 à chaud, équivaut à $\frac{1}{2}$ environ. |           |
| des liqueurs (1)    |             |                      |                                                                                                                                       |           |
|                     |             |                      |                                                                                                                                       |           |

(5). *Acétate de calcium.*

|                     |            |                      | A froid. A chaud. |           |
|---------------------|------------|----------------------|-------------------|-----------|
| Potasse<br>initiale | soluble... | 0,17                 | Potasse           | 0,16 0,19 |
|                     | insoluble. | 0,04                 | finale            | 0,05 0,03 |
| Chaux<br>initiale   | soluble... | $0,17 + 3,18 = 3,35$ | Chaux             | 2,73 3,11 |
|                     | insoluble. | 2,98                 | finale            | 3,59 3,1  |

Titre acide

des liqueurs (1)  $\left\{ \begin{array}{l} 0,18 \text{ à froid, équivaut à } \frac{1}{8} \text{ de l'acide combiné,} \\ 0,40 \text{ à chaud, ou } \frac{1}{4} \text{ environ.} \end{array} \right.$

(1) Évalué en acide acétique.

La dose de potasse insoluble est à peu près la même à chaud et à froid. Elle n'est pas accrue par la présence de l'acétate de calcium; mais elle est augmentée d'un huitième environ, en présence de l'acétate de potassium.

La dose de chaux soluble est un peu accrue, en présence de l'acétate de potassium; mais diminuée en présence de l'acétate de calcium.

Ces résultats montrent que les feuilles mortes ont conservé en partie la constitution chimique des feuilles vivantes, en tant que contenant des composés alcalins insolubles dans l'eau, particulièrement des sels potassiques : composés susceptibles d'éprouver des phénomènes de double décomposition et d'équilibre, avec les dissolutions des sels des acides faibles, tels que l'acide acétique notamment.

---

#### QUATRIÈME MÉMOIRE.

### SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES FORMÉS PAR LES MATIÈRES ORGANIQUES CONTENUES DANS LE TERREAU;

PAR M. BERTHELOT.

---

J'ai opéré sur un terreau spécial, obtenu par le mélange de débris végétaux, de terre argilo-sablonneuse et de fumier, tel qu'on l'emploie en horticulture.

#### I. — *État initial.*

1. *Analyse.* — Matière organique, séchée à 110°, sur 100 parties :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 53,34; \\ \text{H} &= 5,58; \\ \text{Az} &= 3,60; \\ \text{O, etc.} &= 37,48. \end{aligned}$$

BERTHELOT.

au perdue à 110° (en plus) = 9,7.

endres, en plus, 109,8.

les renfermaient :

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| SiO <sup>2</sup> .....              | 85,3 |
| P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 2,0  |
| Alumine et oxyde ferrique ...       | 7,8  |
| CaO.....                            | 7,7  |
| K <sup>2</sup> O.....               | 0,60 |
| Autres éléments non dosés.....      | 6,4  |

La composition centésimale de la matière organique se rapproche de la composition de la matière humique extraite du sol au moyen de l'acide fluorhydrique, laquelle est, d'après mes essais (*Chimie agricole et végétale*, t. I, p. 117), aux valeurs suivantes :

C = 55,3 à 56,5;

H = 5,3 à 5,2;

Az = 4,2 à 3,0;

O, etc. = 35,2.

## II. — Distillations.

Avec 11 fois son poids d'eau pure, on a obtenu une liqueur neutre renfermant nettement du furfurol; odeur caractéristique.

Mêmes résultats avec une solution de *chlorure de potassium*.

Avec l'*acétate de potassium* : furfurol et acide acétique déplacé; soit 0<sup>g</sup>,40 d'acide acétique pour 100 parties de matière organique du terreau.

## III. — Macérations avec eau pure.

10<sup>g</sup> de terreau et 25<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau pure et les mêmes solutions salines employées pour les feuilles.

Les chiffres sont calculés pour 100<sup>g</sup> de matière organique du terreau.

TERREAL : COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES.

*Eau pure :*

|                           |   |                     | A froid           |
|---------------------------|---|---------------------|-------------------|
| Potasse                   | { | soluble . . . . .   | <sup>g</sup> 0,12 |
| initiale K <sup>2</sup> O |   | insoluble . . . . . | 0,47              |
| Chaux                     | { | soluble . . . . .   | 0,56              |
| initiale CaO              |   | insoluble . . . . . | 7,11              |
|                           |   |                     | A chaud           |
| Potasse                   | { | soluble . . . . .   | <sup>g</sup> 0,15 |
| finale                    |   | insoluble . . . . . | 0,44              |
| Chaux                     | { | soluble . . . . .   | 0,60              |
| finale                    |   | insoluble . . . . . | 7,10              |

IV. — *Doubles décompositions salines.*

*Chlorure de potassium :*

|          |   |                  |                                 |          |
|----------|---|------------------|---------------------------------|----------|
| Potasse  | } | soluble.....     | <sup>g</sup> 0,12 + 4,96 = 5,08 |          |
| initiale |   | insoluble .....  | 0,47                            |          |
| Chaux    | } | soluble.....     | 0,56                            |          |
| initiale |   | insoluble.....   | 7,11                            |          |
|          |   |                  | A froid.                        | A chaud. |
| Potasse  | } |                  | »                               | »        |
| finale   |   | insoluble.....   | 0,91                            | 0,87     |
| Chaux    | } | soluble.....     | 0,97                            | 0,95     |
| finale   |   | insoluble. . . . | »                               | 6,70     |

*Chlorure de calcium :*

|          |   |                     |                    |         |
|----------|---|---------------------|--------------------|---------|
| Potasse  | { | soluble . . . . .   | 0,12               |         |
| initiale |   | insoluble . . . . . | 0,47               |         |
| Chaux    | { | soluble . . . . .   | 0,56 + 5,87 = 6,43 |         |
| initiale |   | insoluble . . . . . | 7,11               |         |
|          |   |                     | <hr/>              | 13,54   |
|          |   |                     | A froid.           | A chaud |
| Potasse  | { | soluble . . . . .   | 0,20               | 0,31    |
| finale   |   | insoluble . . . . . | 0,35               | 0,29    |
| Chaux    | { | soluble . . . . .   | 5,65               | 6,09    |
| finale   |   | insoluble . . . . . | 8,0                | 7,38    |
|          |   |                     | <hr/>              | <hr/>   |
|          |   |                     | 13,65              | 13,47   |

*Acétate de potassium.* — Solution plus colorée qu'avec l'acétate de chaux.

|          |                       |                                 |
|----------|-----------------------|---------------------------------|
| Potasse  | { soluble . . . . .   | 0,12 + 4,96 = 5,08 <sup>g</sup> |
| initiale | { insoluble . . . . . | 0,47                            |
| Chaux    | { soluble . . . . .   | 0,56                            |
| initiale | { insoluble . . . . . | 7,11                            |

|         |                       | A froid. | A chaud. |
|---------|-----------------------|----------|----------|
| Potasse | { soluble . . . . .   | »        | 4,09     |
| finale  | { insoluble . . . . . | 0,71     | 0,77     |
| Chaux   | { soluble . . . . .   | 0,90     | 1,19     |
| finale  | { insoluble . . . . . | 6,90     | 6,53     |

Acidité (¹) à froid : 0,35 pour 100 de matière organique. Soit 5,5 pour 100 environ de l'acide contenu dans l'acétate.

Acidité (¹) à chaud : 0,55 pour 100 de matière organique. Soit 9 pour 100 environ de l'acide contenu dans l'acétate.

*Acétate de calcium :*

|          |                       |                                 |
|----------|-----------------------|---------------------------------|
| Potasse  | { soluble . . . . .   | 0,12                            |
| initiale | { insoluble . . . . . | 0,47                            |
| Chaux    | { soluble . . . . .   | 0,56 + 5,83 = 6,39 <sup>g</sup> |
| initiale | { insoluble . . . . . | 7,11                            |
|          |                       | <u>13,50</u>                    |

|         |                       | A froid.     | A chaud.     |
|---------|-----------------------|--------------|--------------|
| Potasse | { soluble . . . . .   | 0,40         | 0,41         |
| finale  | { insoluble . . . . . | 0,17         | 0,20         |
| Chaux   | { soluble . . . . .   | 5,63         | 5,66         |
| finale  | { insoluble . . . . . | 7,90         | 7,90         |
|         |                       | <u>13,53</u> | <u>13,56</u> |

Acidité libre à froid : équivaut à 0<sup>g</sup>,65 d'acide acétique pour 100<sup>g</sup> de matière organique.

---

(¹) Évaluée en acide acétique.

#### CORPS HUMIQUES . COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES.

A chaud, 0<sup>g</sup>, 95 d'acide pour 100<sup>g</sup> de matière organ

D'après ces faits, l'eau pure, agissant à froid et à c sur le terreau, a donné une répartition des deux alcalines à peu près la même.

La présence du chlorure de potassium et celle de l'acétate de potassium ont doublé à peu près la potasse soluble.

Les mêmes sels ont, au contraire, à peu près doublé la chaux soluble, avec de faibles différences à chaud et à froid.

Mais la présence du chlorure de calcium et celle de l'acétate de calcium ont diminué la dose de potasse soluble, et accru celle de la chaux insoluble.

Ces résultats sont analogues à ceux qui ont été observés plus haut avec les feuilles mortes et ils accusent des différences de même ordre.

---

#### CINQUIÈME MÉMOIRE.

#### SUR LES COMPOSÉS ALCALINS INSOLUBLES FORMÉS PAR DES SUBSTANCES HUMIQUES ARTIFICIELLES D'ORIGINE ORGANIQUE

PAR M. BERTHELOT.

---

Voici la liste des substances humiques sur lesquelles j'ai opéré :

*Acide humique artificiel*, provenant de la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le sucre (*Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 120). Je l'ai mis en œuvre sous trois formes, savoir :

1° *L'acide humique frais*, employé aussitôt après la préparation et purification par lavages ;

2° Un *acide ancien et actuellement oxydé*, préparé en 1890, sur lequel avaient porté mes anciennes expériences ; mais depuis lors cette substance avait subi

flacons, les actions prolongées de l'air atmosphérique (toujours plus ou moins humide) et de la lumière : ce qui l'avait oxydé en partie et jauni superficiellement. Ces altérations sont semblables d'ailleurs à celles des matières humiques contenues dans le sol végétal ;

3° Un *acide amidé*, résultant de l'action de l'ammoniaque sur un acide humique récemment préparé.

Ces composés peuvent être rapprochés des composés humiques contenus dans le sol, dans le terreau et dans les feuilles mortes et autres produits de décomposition des matières végétales.

Suivant la méthode adoptée dans les mesures précédentes, chacune de ces matières premières a été analysée, puis soumise aux épreuves suivantes :

*Macérations à froid et à chaud ;*

*Distillation avec l'eau ; distillations avec des solutions salines (chlorures, acétates) ;*

*Macérations à froid et à chaud, avec des solutions étendues de chlorures et d'acétates de potassium et de calcium.*

On a déterminé dans ces essais les doses de potasse et de chaux, existant sous forme soluble et sous forme insoluble ; tant dans les matières mises en œuvre (*état initial*) que dans les matières retrouvées (*état final*) après les opérations. Ce qui avait pour but de définir les phénomènes de décomposition, caractéristique des équilibres qui résultent de la constitution des principes immédiats et spécialement des acides soumis à nos investigations.

#### I. — ACIDE HUMIQUE FRAIS.

1. *Analyse.* — Ce corps séché renferme

C = 66,4 ;

H = 4,6 ;

O = 29,0 ;

cendres insensibles.

Rapports atomiques  $C^{18}H^{14}O^6$  <sup>(1)</sup>; confirmés par l'analyse des sels.

C'est un anhydride, de l'ordre des lactones, dérivé d'un acide  $C^{18}H^{16}O^7$ , précipitable à froid de ses solutions alcalines par l'acide chlorhydrique étendu.

2. *Macération avec l'eau.* — L'action prolongée de l'eau pure à  $100^\circ$ , en grande quantité, extrait de ce composé une petite quantité, 3 millièmes en poids environ, d'un acide soluble, de l'ordre des acides-alcools ou acétones-alcools. Cet acide est le produit d'un dédoublement, et son sel de baryte est soluble. Pendant l'évaporation, ce sel de baryte s'altère et brunit : il a été analysé.

3. *Distillation avec l'eau.* — L'acide humique, distillé avec 10 fois son poids d'eau pure, a fourni un acide volatil, dont le poids estimé comme acide acétique, d'après titrage, s'élèverait à un demi-millième du poids de l'acide humique.

En même temps, il se dégage un *produit volatil à odeur éthérée, avec nuance âcre* et extrêmement irritante, à la façon de l'acroléine. J'avais soupçonné la formation du furfurol; mais le produit observé n'en a pas offert les réactions colorées (acétate d'aniline, phénylhydrazine). Ce doit être cependant un composé de formule simple et intéressante, aldéhydique ou acétonique, se rattachant à quelque dédoublement de l'acide; la proportion en est minime.

4. *Distillation avec acétate de potassium.* —  $10^6$  d'acide humique ont été distillés avec 10 fois leur poids d'une solution d'*acétate de potassium*, renfermant une molécule pour  $10^1$  (soit 1 pour 100 environ de la dissolution). Il s'est dégagé le même produit volatil aldéhydique odorant qu'avec l'eau pure. En même temps, on a recueilli  $36^{cm^3}$  d'eau, sur  $100^{cm^3}$  de liqueur mise en œuvre, et cette

---

<sup>(1)</sup> *Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 123.



eau contenait 0<sup>g</sup>,049 d'acide acétique, d'après titrage avec l'eau de baryte, sur 0<sup>g</sup>,60 contenu dans l'acétate mis en œuvre.

Son évaporation a fourni en effet de l'acétate de baryte cristallisé, presque pur.

D'autre part, la liqueur demeurée dans la cornue était fortement colorée. On a recueilli sur un filtre la partie restée insoluble; on l'a lavée à froid, puis desséchée. Après incinération et changement des cendres en sulfate, on a dosé la potasse sous forme de chloroplatinate. On a ainsi trouvé à 100° 0<sup>g</sup>,158 SO<sup>4</sup> K<sup>2</sup> : soit 0<sup>g</sup>,071 de potassium; c'est-à-dire près d'un cinquième du potassium primitif transformé en sel insoluble.

5. La *distillation* de l'acide humique avec une *dissolution de chlorure de potassium* a fourni à peu près les mêmes résultats qu'avec l'eau pure. L'acide humique a retenu seulement une trace de potassium.

Cet acide paraît donc ne déplacer que des traces d'acide chlorhydrique dans les conditions sus-décrites; tandis qu'il entre en équilibre marqué avec l'acide acétique.

## II. — ACIDE HUMIQUE ANCIEN.

1. *Analyse* : L'acide humique décoloré, c'est-à-dire jauni par l'action prolongée de l'air et de la lumière, exercée sur une faible épaisseur, peut perdre du carbone, jusqu'à n'en plus renfermer que 61,5 centièmes, au lieu de 66,4; l'hydrogène ne variant guère (*Chimie végétale et agricole*, t. IV, p. 180). L'échantillon sur lequel j'ai opéré actuellement était moins oxydé et renfermait de l'acide noir mélangé. Il contenait : C = 65,3; H = 4,4 (séché à 110°).

2. *Macéré avec l'eau* à froid (2 jours), ou à 100° (6 heures), avec 10 fois son poids d'eau, il a fourni une liqueur filtrée acide, à peu près de même titre qu'en opérant avec l'acide humique récent.

3. *Distillé avec l'eau*, il a donné des traces d'acide volatil (quelques dix-millièmes) et la même vapeur éthérée irritante que plus haut, sans furfurool.

4. *Macéré avec l'acétate de potassium*, à froid, soit  $2\frac{1}{2}$  fois son poids d'une dissolution d'acétate de potassium ( $1^{\text{mol}} = 1^{\text{l}}$ ), l'acide humique ancien a fourni une liqueur filtrée titrant, pour  $10^{\text{g}}$  d'acide humique,  $0^{\text{g}}, 22$  d'acide libre (tant acétique que dérivé humique soluble), et un produit noir insoluble. Ce dernier, bien lavé, contenait  $0^{\text{g}}, 13$  de potassium fixé; soit le tiers de cet élément contenu dans l'acétate employé.

5. *Distillation avec l'acétate de potassium*. — On a pris  $10^{\text{g}}$  d'acide humique et  $100^{\text{cm}^3}$  d'eau renfermant  $1^{\text{g}}$ , c'est-à-dire un centième de molécule d'acétate de potassium. On a recueilli  $75^{\text{cm}^3}$  d'eau, laquelle contenait  $0^{\text{g}}, 082$  d'acide libre, sans que l'action fût encore épuisée; soit un septième environ de l'acide total contenu dans l'acétate. On a poussé plus loin la distillation avec addition d'eau, etc. En définitive, le produit insoluble, recueilli ensuite et lavé, renfermait  $0^{\text{g}}, 11$  de potassium fixé; soit un peu plus d'un quart de cet élément initial.

6. Avec le *chlorure de potassium* en solution étendue, par macération ou distillation, résultats presque insensibles.

De même avec le *chlorure de calcium* en solution étendue.

7. *Macération avec l'acétate de calcium*. — On a cru utile de comparer la fixation de la chaux à celle de la potasse, les bases étant prises sous forme d'acétate.

Soit donc  $10^{\text{g}}$  ac. humique +  $25^{\text{cm}^3}$  solution d'acétate de calcium ( $1^{\text{mol}} = 4^{\text{l}}$ ).

Macération à froid 2 jours. On a trouvé : acide mis en liberté  $0^{\text{g}}, 17$ ; c'est-à-dire un peu plus d'un quart de l'acide contenu dans l'acétate.

La matière noire lavée retenait à l'état insoluble :  $0^{\text{g}}, 049$

de calcium, valeur voisine des chiffres correspondant à l'acide devenu libre.

On a observé d'ailleurs dans ces essais un excès de titre acide de 0,02 environ, attribuable à la transformation propre de l'acide humique.

On voit encore que le potassium se fixe en doses équivalentes voisines de celles du calcium fixé; surtout si l'on remarque que 20 parties de calcium équivalent à 39,1 de potassium.

### III. — ACIDE HUMIQUE AMIDÉ.

Voici maintenant une expérience qui met en évidence l'intervention d'un acide humique amidé dans les fixations de potasse.

10<sup>cm³</sup> d'acide humique (récent) ont été mis en macération pendant 2 jours à froid, en vase clos, avec 25<sup>cm³</sup> d'une solution de chlorure de potassium (1<sup>mol</sup> = 1<sup>l</sup>) et 25<sup>cm³</sup> d'ammoniaque dissoute (1<sup>mol</sup> = 1<sup>l</sup>). → On a filtré au contact de l'air et lessivé avec 600<sup>cm³</sup> d'eau distillée froide.

La liqueur obtenue est à peu près neutre et contient des sels organiques solubles. Elle renferme à peu près tout le chlore, d'après pesée sous forme de chlorure d'argent.

La partie insoluble a été lavée avec soin à froid, puis séchée à 110°; opération au cours de laquelle elle a émis des vapeurs alcalines.

*Analyse :*

$$C = 63,66;$$

$$H = 4,34;$$

$$Az = 0,98;$$

$$K = 3,22;$$

$$O = 27,80.$$

Le rapport atomique du potassium à l'azote est voisin de celui de 1:1.

Voici la répartition des alcalis, avant et après l'expérience :

|                           | Initiale. | Finale   |            |   | Somme. |
|---------------------------|-----------|----------|------------|---|--------|
|                           |           | soluble. | insoluble. |   |        |
| Potasse, $K^2O$ . . . . . | 11,75     | 8,54     | + 3,21     | = | 11,75  |
| Azote . . . . .           | 3,50      | 1,93     | + 0,82     | = | 2,75   |

On voit qu'il y a eu une perte sur l'azote total; ce qui s'explique en raison de l'évaporation de l'ammoniaque au cours des traitements.

Quant à la potasse, un peu plus d'un quart a été rendu insoluble par son union avec l'acide amidé; l'acide chlorhydrique équivalent ayant été changé en chlorhydrate d'ammoniaque : ce qui a été vérifié par dosage du chlore soluble.

C'est ici le lieu de rappeler mes anciennes expériences (*Chimie agricole et végétale*, t. IV, p. 117) sur la matière humique de la terre végétale, isolée par l'action réitérée de l'acide fluorhydrique : cette matière insoluble renferme 3 à 4 pour 100 d'azote. Elle a enlevé à une solution étendue de potasse jusqu'à 44 parties de cet alcali, en formant un sel qui, après lavages prolongés, en a perdu la majeure partie; mais en retenant encore de 3,7 à 6,2 pour 100 de potasse insoluble, suivant les échantillons. On a signalé plus haut des faits analogues avec les feuilles mortes et le terreau.

---

#### SIXIÈME MÉMOIRE.

### EXPÉRIENCES SUR LE CHARBON DE BOIS;

PAR M. BERTHELOT.

#### I. — *État initial.*

On a pris un échantillon de charbon de bois, aussi homogène et aussi bien préparé que possible, non mêlé

BERTHELOT.

produits bruns ou incomplètement chauffés; on l'a  
séché, tamisé; puis lavé, par macération et décantation,  
de l'eau distillée bouillante, laquelle a été jetée sur  
un filtre. On a lessivé le produit jusqu'à ce que le liquide  
ne laissât plus aucun résidu par évaporation sur une  
lamelle de platine. Le poids de l'eau employée par ces addi-  
tions successives s'est élevé à 75 fois celui du produit  
initial, lequel pesait 314<sup>g</sup>.

Après analyse, ce produit final a donné, sur 100 par-  
ties de composé organique :

|          |        |
|----------|--------|
| C .....  | 91,75  |
| H .....  | 2,47   |
| Az ..... | 0,32   |
| O .....  | 5,46   |
|          | <hr/>  |
|          | 100,00 |

Pour 100<sup>g</sup> de matière organique : 16,70 de cendres.  
Ces-ci contenaient :

|                                                                  |                     |        |                       |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|-----------------------|
| SiO <sub>2</sub> .....                                           | 0,083               | soit   | 5,15                  |
| AlO .....                                                        | 0,679               | »      | 42,20                 |
| FeO .....                                                        | 0,156               | »      | 9,71                  |
|                                                                  | <hr/>               |        | <hr/>                 |
|                                                                  | 0,818               | »      | 57,06                 |
| Autres matières (fer, alumine, }<br>acides minéraux, etc.) ..... | 0,792<br><hr/> 1,61 | »<br>» | 42,94<br><hr/> 100,00 |

II. — Action de l'acide chlorhydrique étendu.

On a traité 10<sup>g</sup> de charbon de bois (séché à 110°)  
avec 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'une liqueur renfermant 0<sup>g</sup>,9125 d'acide chlor-  
hydrique, et cela de deux manières, savoir :

1° Par macération rapide à froid, suivie de filtration et  
lavages jusqu'à épuisement;

2° Par réaction du même acide au bain-marie, à 100°  
dans un vase clos, pendant 1 heure, et épuisement semblable  
au précédent.

On a ainsi obtenu une portion soluble et un résidu insoluble.

On a séché ce dernier à  $110^{\circ}$ ; on l'a pesé, incinéré et l'on a analysé les cendres. Ces opérations ont fourni pour  $10^5$  initiaux :

|                                              | A froid. | A chaud. |
|----------------------------------------------|----------|----------|
| Résidu insoluble séché à $110^{\circ}$ ..... | $9^5,86$ | $9^5,82$ |
| Cendres .....                                | $1^5,60$ | »        |

Ces dernières contenaient, pour 100 parties de matière organique totale :

|                            | A froid.  | A chaud.  |
|----------------------------|-----------|-----------|
| $\text{SiO}_2$ .....       | $0^5,085$ | $0^5,084$ |
| $\text{K}_2\text{O}$ ..... | $0,0276$  | $0,018$   |
| $\text{CaO}$ .....         | $0,200$   | $0,004$   |

Il y a, en outre, du fer, de l'alumine, des acides minéraux, etc.

La dose de silice est sensiblement la même; mais les doses de potasse et de chaux sont plus fortes dans la matière traitée à froid que dans la matière traitée à chaud, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Les doses d'alcali entrées en dissolution, calculées par différence avec l'analyse du produit primitif, seraient :

|                            | A froid.  | A chaud.  |
|----------------------------|-----------|-----------|
| $\text{K}_2\text{O}$ ..... | $0^5,128$ | $0^5,138$ |
| $\text{CaO}$ .....         | $0^5,479$ | $0^5,675$ |

On remarquera que le traitement chlorhydrique a enlevé à peu près toute la chaux; résultat analogue à celui observé sur la terre arable. Tandis qu'il est resté sous forme insoluble 18 centièmes, ou un sixième de la potasse, à froid; 12 centièmes, ou un neuvième, à chaud.

La présence dans le charbon de bois de sels de potasse insolubles, non seulement dans l'eau qui en avait laissé dans cet état  $0^5,156$ , mais même dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, est ainsi contrôlée. Elle ne

résulte pas d'un lavage incomplet, lequel aurait respecté proportionnellement la chaux. La dose de potasse insoluble est d'ailleurs trop considérable pour être attribuée, du moins en totalité, à la présence de la proportion de silice trouvée dans l'analyse.

Il est établi par ces observations que le charbon de bois contient des acides particuliers, formant des sels de potasse insolubles, analogues à ceux qui existent dans les matières humiques et dans les matières végétales vivantes : acides plus énergiques même, puisqu'ils résistent en partie à l'action des acides minéraux forts, tels que l'acide chlorhydrique.

### III. — *Doubles décompositions salines.*

Venons aux expériences de double décomposition saline, réalisées avec l'acétate de potasse et avec l'acétate de chaux.

On a pris 20<sup>g</sup> du charbon de bois précédent, bien lavé à l'acide chlorhydrique étendu, épuisé par l'eau, puis séché à 110°. On les a mis dans un ballon avec 10<sup>cm³</sup> d'une solution d'*acétate de potasse* contenant 0<sup>g</sup>,994 de ce sel, en ajoutant 220<sup>cm³</sup> d'eau distillée.

Après macération à froid pendant 48 heures, on a filtré et lavé par lixiviation, jusqu'à absence de résidu sensible, par évaporation de la liqueur sur une lame de platine. On a séché à 110° la matière insoluble et l'on a analysé, d'une part, la liqueur filtrée et, d'autre part, le résidu insoluble, après incinération.

Les mêmes opérations ont été exécutées, d'autre part, après macération à chaud : 6 heures à 110°, en vase clos.

Enfin, on a exécuté les mêmes opérations avec l'acétate de chaux : 20<sup>cm³</sup> renfermant 0<sup>g</sup>,88 de ce sel.

Voici le résumé des résultats observés : rapportés à 100<sup>g</sup> de la matière organique du charbon de bois séché à 110°.

CHARBON DE BOIS.

*Acétate de potasse.*

État initial.

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> ..... | 0,082 (insoluble) |
| K <sub>2</sub> O.....  | 0,156 + 2,407 = 2 |
| CaO.....               | 0,679             |

| État final.                    | A froid.          | A chaud.          |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> .....         | 0,082 (insoluble) | 0,084 (insoluble) |
| { K <sub>2</sub> O dissoute... | 2,214             | 2,225             |
| { K <sub>2</sub> O insoluble.. | 0,238             | 0,180             |
|                                | <u>2,452</u>      | <u>2,405</u>      |
| { CaO dissoute...              | 0,036             | 0,033             |
| { CaO insoluble..              | 0,657             | 0,669             |
|                                | <u>0,693</u>      | <u>0,702</u>      |

*Acétate de chaux.*

État initial.

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> ..... | 0,082             |
| K <sub>2</sub> O.....  | 0,156             |
| CaO.....               | 0,679 + 1,414 = 2 |

| État final.                    | A froid.          | A chaud.          |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> .....         | 0,084 (insoluble) | 0,085 (insoluble) |
| { K <sub>2</sub> O dissoute... | 0,0424            | 0,086             |
| { K <sub>2</sub> O insoluble.. | 0,1192            | 0,069             |
|                                | <u>0,1616</u>     | <u>0,155</u>      |
| { CaO dissoute...              | 1,387             | 1,308             |
| { CaO insoluble..              | 0,719             | 0,823             |
|                                | <u>2,106</u>      | <u>2,131</u>      |

Tous les résultats mesurés ont été reproduits dans les Tableaux, sans chercher à rectifier les petits écarts, erreurs, inévitables dans une si longue série de déterminations. Les conclusions que ces résultats ont permis de tirer, même dans cette limite, ne sont pas équivoques.

1° En premier lieu, la silice se retrouve avec le même poids sensiblement : toujours insoluble, et sans qu'il y ait de variation appréciable.



ait fixé de chaux ou de potasse, non éliminable par les traitements analytiques ordinaires.

2° Avec l'acétate de potasse, la dose de potasse insoluble augmente de moitié à froid; notablement moins à chaud, quoique toujours notablement. La présence de l'acétate de potasse solubilise d'ailleurs une portion de la chaux.

3° Avec l'acétate de chaux, une partie de la potasse insoluble entre au contraire en dissolution, tandis qu'une fraction de la chaux acquiert l'état insoluble.

Ces phénomènes divers et l'opposition entre les effets produits par la réaction de l'acétate de potasse et par celle de l'acétate de chaux, observables soit avec les feuilles fraîches, soit avec les matières humiques, soit avec le charbon de bois, sont conformes aux prévisions qui résultent de la Mécanique chimique.

Les résultats généraux qui viennent d'être exposés sont analogues à ceux observés avec les feuilles mortes et avec le foin et le chêne vivants. Ils tendent à établir quelque analogie de constitution entre les acides insolubles et polymérisés renfermés soit dans les végétaux frais, soit dans les matières humiques, soit enfin dans les produits charbonneux qui en dérivent.

Cependant la matière noire constitutive du charbon de bois, après traitement chlorhydrique, ne renferme plus d'acide susceptible de faire la double décomposition avec les sels de potassium. Elle retient d'ailleurs une certaine dose de potasse insoluble, même après ce traitement; ce que ne font pas les feuilles de chêne. Ce double caractère distingue donc les composés potassiques insolubles existant dans la feuille vivante et ceux du charbon de bois. De là résulte une certaine lumière sur la constitution et l'énergie relative des acides insolubles formant des composés alcalins insolubles dans les végétaux.

En fait, les acides contenus dans le charbon de bois sont les plus énergiques; car ils forment des sels potas-

siques susceptibles de résister d'une façon plus marquée à l'action de l'acide chlorhydrique. Mais les caractères généraux des équilibres sont analogues.

J'avais pensé à étendre ces études à la houille et à son dérivé pyrogéné, le coke; mais j'ai dû y renoncer, en rencontrant des conditions et des difficultés spéciales, telles que : les doses considérables de silice, de silicates et parfois de pyrites, contenues dans ces matières. En outre, la nature bitumineuse de la houille empêche un contact exact entre cette substance, si imparfaitement pulvérisable, et les dissolutions aqueuses des sels alcalins.

D'autre part, le coke renferme des substances frittées, agrégées par une fusion partielle et protégées par un vernis de silicates et aluminates fondus, qui les imprègne; toutes circonstances qui en ont profondément modifié la cohésion. Leur constitution chimique les rapprocherait plutôt de certains alliages métalliques. En tout cas, elle n'est pas assimilable à la constitution saline et elle ne se prête plus ni en fait, ni en théorie aux mêmes équilibres et substitutions.

Au contraire, le charbon de bois retient encore quelque chose de la structure et des affinités chimiques des principes contenus dans les êtres organisés dont il dérive. En fait, je le répète, on a vu qu'il se prête, dans une certaine mesure, à des substitutions et équilibres salins du même ordre.

---

## **RECHERCHES SUR QUELQUES MÉTAUX ET MINÉRAIS TROUVÉS DANS LES FOUILLES DU TELL DE L'ACROPOLE DE SUSE, EN PERSE;**

**PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.**

---

M. de Morgan nous a prié d'examiner divers objets métalliques et minéraux, provenant de ses fouilles en

## BERTHELOT.

e, dans la partie de Suse désignée sous le nom de *de l'Acropole*. Cet acropole a été successivement pé par les Élamites, les Achéménides, les Parthes, sassanides et les Arabes. Les objets qui nous ont ~~en~~ <sup>en</sup> proviennent surtout des couches profondes de que Élamite (antérieure à 750 av. J.-C.), sans que origine toutefois puisse être absolument garantie. Leurs ont été trouvés dans les ruines du temple du Susinak (x<sup>e</sup> siècle avant notre ère) et l'un d'eux porte inscription au nom d'un roi Silhak (entre 1000 et av. J.-C.).

Voici le résumé des résultats de nos analyses.

On remarquera particulièrement l'existence du nickel, accompagnant le cuivre dans un certain nombre de ces ts : il paraît avoir été fourni par un minéral mixte, par un mélange de minerais, tels que des pyrites es, où le cuivre était associé à une certaine proportion ickel. Nous n'avons rencontré jusqu'ici aucune proportion de ce métal dans les analyses que nous avons s d'objets provenant de l'Égypte et de la Chaldée. Il aurait lieu d'en rechercher l'origine dans les monnaies des environs de Suse.

## I. — OBJETS D'ARGENT.

Fragment d'un vase en argent brisé et fortement altéré par sa transformation en chlorure, qui l'a désagrégé. La coupe en était circulaire, indiquée par deux rainures de la coupe supérieure d'un fragment, correspondant sur cette coupe à un diamètre de 4<sup>cm</sup> à 5<sup>cm</sup> vers l'ouverture du vase. L'intérieur de la coupe intérieure a conservé son poli, en prenant une couleur noir violacé très foncée. Un autre fragment semble appartenir à une partie plus basse, telle que la gorge d'un vaselet de forme conique.

Ces fragments s'écrasent facilement; mais ils se pulvérisent moins bien, en fournissant une poudre gris foncé,

insoluble dans l'eau. Partie principale : chlorure d'argent.

La matière est peu homogène.

Deux échantillons ont été analysés quantitativement. Leur composition est voisine, sans être identique à cause d'altérations inégales.

*Éléments trouvés* : argent, chlore, sable, or, cuivre, fer, chaux, eau.

Ni arsenic, ni acide carbonique.

*Analyse (premier fragment).*

|                   | Sur 100 parties. |       |
|-------------------|------------------|-------|
| Chlore.....       | 16,98            | 16,72 |
| Or.....           | 1,12             |       |
| Argent total..... | 65,27            | 64,14 |
| Cuivre.....       | 2,94             |       |
| Sable.....        | 1,44             |       |

Perte dans un courant d'hydrogène, à chaud : 21,08

D'après cette analyse, il restait une certaine dose d'argent excédant celle du chlorure normal  $\text{AgCl}$ ; lequel répondrait aux rapports 64,8 : 21,2.

Ce chlorure résulte de l'action des eaux saumâtres sur l'alliage primitif.

La dose de cuivre représenterait à peu près  $\frac{1}{3}$  du poids de l'argent et même un peu davantage, une portion du chlore étant combinée au cuivre.

Mais cet argent doit être considéré plutôt comme constituant le sous-chlorure connu  $\text{Ag}^2\text{Cl}$ .

La dose du cuivre a été trouvée un peu moindre dans une portion entourée de patine; sans doute à cause de l'altération plus rapide du cuivre.

La perte de poids dans l'hydrogène constitue une vérification (chlore éliminé sous forme de  $\text{HCl}$ ; oxygène, sous forme d'eau, et eau préexistante).

On remarquera l'existence d'or à dose notable, associé à l'argent; il correspond sans doute à l'emploi d'un minéral

aurifère et à une époque antérieure au VI<sup>e</sup> siècle avant J.-C., époque où l'on ne savait pas bien séparer l'or de l'argent.

Cette dose a été trouvée un peu moindre dans l'échantillon suivant, plus profondément désagréé et mélangé de carbonates de chaux et de cuivre (patine).

*Analyse* (deuxième échantillon).

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| Chlore .....          | 18,85 |
| Argent .....          | 63,60 |
| Or .....              | 0,34  |
| Cuivre.....           | 1,55  |
| Chaux.....            | 4,58  |
| Oxyde de fer.....     | 0,27  |
| CO <sup>2</sup> ..... | 5,34  |
| Eau et perte.....     | 5,7   |

Ici encore le chlore est insuffisant pour le chlorure normal; ce qui accuse le sous-chlorure Ag<sup>2</sup>Cl.

II. — OBJETS DE CUIVRE ET DE BRONZE.

1. CALOTTE DE BRONZE en forme de cloche, formée par un des montants d'un battant de porte, avec inscription au nom du roi Silhak, sur laquelle M. V. Scheil a bien voulu me remettre la Note suivante :

« L'inscription en langue anzanite de la calotte de bronze se lit :

» 1. *Sunkik Si-il-ha-ak* (*nap*) *S<sup>v</sup>us<sup>v</sup>inak sa-ak*

» 2. ... *da-si-' si-a-an DIL-BAT*

» 3. *Za-na S<sup>v</sup>u-s<sup>v</sup>u-un-' i-du-nu-us*

c'est-à-dire :

» 1. Le roi Silhak *S<sup>v</sup>us<sup>v</sup>inak* fils

» 2. de ... *dasi'* (dans) le temple d'Istar

» 3. déesse de Suse, a voué (ceci).

» Le titulaire vivait entre 1000 et 750 avant J.-C., et n'a rien de commun avec le grand roi *S<sup>v</sup>ilhak In S<sup>v</sup>us<sup>v</sup>inak* fils de *S<sup>v</sup>utruk Nahhunte* (1100 avant J.-C.). »

Forme générale : moitié d'un ellipsoïde allongé placé verticalement.

|                                                                                      |                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Longueur (hauteur).....                                                              | 31 <sup>cm</sup> ,5                    |
| Profondeur.....                                                                      | 28 <sup>cm</sup> ,5                    |
| Diamètre extérieur à l'orifice.....                                                  | 21 <sup>cm</sup>                       |
| Diamètre intérieur à l'orifice, un peu variable suivant les directions.....          | 17 <sup>cm</sup> ,5 à 18 <sup>cm</sup> |
| Diamètre extérieur, à une distance de 6 <sup>cm</sup> à 7 <sup>cm</sup> du fond..... | 18 <sup>cm</sup>                       |
| A l'orifice : épaisseur irrégulière.....                                             | 15 <sup>mm</sup> à 22 <sup>mm</sup>    |
| Poids.....                                                                           | 18 <sup>kg</sup> ,7                    |

Calotte préparée par le moulage grossier d'un alliage fondu.

Matière partiellement oxydée, très dure et fragile. Métal rougeâtre, d'une nuance un peu plus claire que cuivre pur. Patine verdâtre.

A 6<sup>cm</sup> de distance de l'orifice (comptés sur la génératrice) deux larges trous symétriques, d'un diamètre 16<sup>mm</sup>, ayant servi au passage d'une tige horizontale soutenant la cloche. Au-dessous de l'orifice, inscriptici-dessus, surmontée d'un petit trou carré.

La base arrondie porte une empreinte carrée, à peu près régulière, indiquant le point où elle reposait sur le moule.

*Éléments trouvés* : étain, cuivre.

*Éléments absents* : plomb, zinc, arsenic.

#### Analyse.

|                        | Pour 100. |       |
|------------------------|-----------|-------|
| Étain.....             | 11,35     |       |
| Cuivre.....            | 85,20     | 85,56 |
|                        | 97,05     |       |
| Oxygène et divers..... | 2,95      |       |
|                        | 100,00    |       |

2. FRAGMENT DE TOMBEAU EN BRONZE DE L'ÉPOQUE ACI MÉNIDE. — Le fragment appartient à un monument

BERTHELOT.

très remarquable par sa forme et par sa destinationfermait les os d'un squelette et de précieux or et d'émaux, dont le style, influencé par l'art l'art égyptien, indique l'époque achéménide et cette période.

re verdâtre, peu homogène à la coupe; cassante, ficile à pulvériser; contient des grains métal-coupure verte.

enferme une matière organique.

ents trouvés : carbone, azote, eau,  $\text{CO}^2$ , chlore, ain, cuivre, fer, plomb, chaux.

ents absents : arsenic, argent, zinc.

s de magnésie.

*Analyse.*

|                            |              |       |
|----------------------------|--------------|-------|
| Eau.....                   | 1,66         |       |
| Acide carbonique minéral.. | 6,20         |       |
| Carbone.....               | 2,14         |       |
| Hydrogène.....             | 0,52         |       |
| Azote.....                 | 0,25         |       |
| Chlore.....                | 3,07         |       |
| iable.....                 | 1,13         |       |
| Chaux.....                 | 8,98         | 8,80  |
| Étain.....                 | 9,36         |       |
| Cuivre.....                | 55,85        | 55,48 |
| Oxyde de fer.....          | 2,53         |       |
| Plomb.....                 | 2,32         | 2,24  |
|                            | <u>95,09</u> |       |
| Oxygène et divers....      | 4,91         |       |

ès ces chiffres, la partie métallique était constituée par un bronze formé de :

|            |              |
|------------|--------------|
| Cuivre.... | 82,7         |
| Étain..... | 13,9         |
| Plomb..... | 3,4          |
|            | <u>100,0</u> |

donc un bronze mixte, riche en étain et contenant b.

été recouvert d'une peinture, probablement et telle que la matière brute analysée renferme 2,14 centièmes de carbone organique. Ce fragment trouvé en contact avec du sable, du calcaire et des eaux saumâtres, qui ont formé avec le carbone organique et les métaux une patine

PROVENANT D'UN VASE OU COFFRET PROVENANT D'UN  
n° 20. VADJALIK. — Fragments informes de  
lames cassées. Couleur rouge, métal oxydé  
épaisseur 0<sup>mm</sup>,55 à 0<sup>mm</sup>,45 suivant la patine.  
L'absence d'un fragment est le seul indice d'une  
origine.

Aspect, coupure métallique, forte patine.

trouvés : cuivre, étain, fer.

absents : arsenic, plomb, argent, zinc.

nickel, de silice, de chaux.

#### *Analyse.*

|       |             |      |
|-------|-------------|------|
| ..... | 8,45        | 8,60 |
| ..... | 89,46       |      |
| ..... | 0,53        |      |
|       | <hr/> 98,44 |      |
| ..... | 1,56        |      |

bronze, dans lequel le rapport du cuivre à l'étain est peu près normal. La présence d'un peu de fer est à remarquer.

#### ET SCORIES RAMASSÉS DANS LES FOUILLES

Fragment métallique et noyau métallique de scories, assez pur, avec traces d'étain et de plomb. La surface des scories a été grattée, le produit est un fragment métallique au sein d'une masse



BERTHELOT.

*Analyse.*

|                                                                     | Pour 100. |       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|-------|
| Cuivre.....                                                         | 67,79     | 67,59 |
| Oxyde de nickel.....                                                | 2,30      | 2,43  |
| Oxyde de fer.....                                                   | 2,59      |       |
| Chlore.....                                                         | 9,36      |       |
| Silice.....                                                         | 4,21      |       |
|                                                                     | 86,25     |       |
| Traces d'étain, de plomb, d'arsenic;<br>oxygène, eau et divers..... | 13,75     |       |

On voit que l'alliage primitif a été attaqué lentement par des eaux saumâtres. Il est remarquable par les proportions de nickel et de fer qu'il renferme.

5. FRAGMENTS DE VASES DE BRONZE ET DE PLAQUES DE BRONZE (fouilles du temple de In Susinak). — Fragments informes de grande dimension d'une plaque circulaire de 7<sup>cm</sup> à 8<sup>cm</sup> de rayon et d'un objet circulaire creux en creux, plus épais de 7<sup>mm</sup> à 8<sup>mm</sup> au cordon et au bas de 2<sup>mm</sup>. Patine épaisse. Quelques petits fragments mêlés.

Pulvérisation facile. Matière fortement oxydée.

*Éléments trouvés* : cuivre, plomb, étain, chlore, eau.

*Éléments absents* : argent, zinc, arsenic, acide carbonique.

Traces de nickel, de fer et de chaux.

*Analyse.*

|                          | I.     | II.   |
|--------------------------|--------|-------|
| Étain.....               | 19,80  | 18,97 |
| Cuivre.....              | 52,27  | 51,83 |
| Plomb.....               | 7,04   | 7,37  |
| Chlore.....              | 1,39   |       |
| Oxyde de fer .....       | 0,46   |       |
|                          | 80,96  |       |
| Oxygène et eau, etc..... | 19,04  |       |
|                          | 100,00 |       |

Perte de poids dans un courant d'hydrogène.... 18,55

Eau recueillie pendant la réduction..... 16,87

C'est un bronze très riche en étain et contenant du plomb.

Fragments trop peu accentués pour permettre de préciser les objets originels.

6. FRAGMENTS D'OUTILS PROVENANT DE FOUILLES DU TEMPLE IN ŠUSINAK. — (1). Lot comprenant 2 clous de bronze : n° 1, gros; n° 2, petit clou.

A. *Gros clou tordu*. — Longueur, 6<sup>cm</sup>, 8. Tête du clou, 20<sup>mm</sup> à 22<sup>mm</sup>. Épaisseur correspondante, 8<sup>mm</sup>. Section, 10<sup>mm</sup> de côté. Angles plus ou moins arrondis. Surface oxydée. Taches vertes d'atakamite, gris terre et couleur d'oxydulé de Cu. Poids, 38<sup>g</sup>, 5.

Cassure métallique brillante de cuivre.

*Examen qualitatif.*

*Métal*. — Trouvé : *cuivre* presque pur, pas d'étain.

*Patine*. — Peu de Fe, Ca. Sable de la patine. Cl, traces.

*Éléments non trouvés* : Pb, Ag, Sn, Zn, Hg, As, Sb, P, Ni.

Sa torsion indique que le métal n'a pas été dressé à l'origine.

B. *Petit clou*. — Longueur, 43<sup>mm</sup>. Il a été cassé à son extrémité. Section à angles arrondis, 6<sup>mm</sup> de côté vers le bas, 7<sup>mm</sup> vers le haut. Tête champignon de 14<sup>mm</sup> de diamètre, quadrangulaire, partagée par des rayures longitudinales plus ou moins symétriques. Surface oxydée. Poids, 13<sup>g</sup>, 8.

La cassure indique un métal complètement oxydé.

*Examen qualitatif.*

*Cuivre*, métal dominant.

*Étain*, petite quantité.

Sable, fer, Ca, Cl, très peu.

Non trouvé : Ag, Pb, Zn, Ni (?), As, Sb, P.

*Examen quantitatif du noyau oxydé.*

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Cu.....           | 77,2   |
| Sn.....           | 16,1   |
| Fe.....           | traces |
|                   | <hr/>  |
|                   | 93,3   |
| Oxygène, etc..... | 6,7    |

(2). TROIS ANNEAUX :

A. Grand anneau fermé avec saillie ;

B. Anneau moyen non fermé ;

C. Anneau un peu plus petit non fermé.

A. *Grand anneau.* — Fermé par une sorte de nœud de la tige métallique.

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Diamètre extérieur..... | 30 <sup>mm</sup>                  |
| » intérieur.....        | 18 <sup>mm</sup>                  |
| » apparent du tore..    | 6 <sup>mm</sup> à 7 <sup>mm</sup> |
| Poids.....              | 9 <sup>g</sup> ,3                 |

Saillie de 1<sup>cm</sup>, 1 cran ou cassure ancienne.

Patine terreuse. Très cassant. Cassure brune. *Fer oxydé.* Poussières attirables à l'aimant.

*Examen qualitatif.*

Fer, métal dominant, oxydé.

Cu, très petite quantité, patine.

Sable, Ca, Cl, CO<sup>2</sup> de la patine.

Non trouvé : Pb, Ag, Hg, As, Sb, Sn, Zn, Ni, P.

B. *Anneau moyen.* — Anneau ouvert aminci vers l'ouverture.

|                         |                                         |
|-------------------------|-----------------------------------------|
| Diamètre extérieur..... | 25 <sup>mm</sup>                        |
| » intérieur.....        | 17 <sup>mm</sup>                        |
| » du tore.....          | 4 <sup>mm</sup> ,4 à 5 <sup>mm</sup> ,2 |
| Poids.....              | 4 <sup>g</sup>                          |

# FOUILLES DE SUSE.

alière rugueuse. Une rainure noi  
le.

, taches vertes.

lique, granuleuse, brillante à l'i

## *Examen qualitatif.*

ninant presque pur.

, très peu de la patine.

quantité (atakamite).

Ag, Pb, Sn, As, Sb, Zn, Ni, P.

ouvert :

|                     |                                         |
|---------------------|-----------------------------------------|
| extérieur.....      | 24 <sup>mm</sup>                        |
| intérieur.....      | 16 <sup>mm</sup>                        |
| variable du tore .. | 3 <sup>mm</sup> ,4 à 4 <sup>mm</sup> ,2 |
| .....               | 4 <sup>mm</sup> ,2                      |

rgneuse.

lique oxydée.

## *Analyse qualitative.*

at : Cu, Sn petite quantité.

, Cl, CO<sup>2</sup>, dans la patine.

Pb, Ag, Sb, As, Zn, Ni, P.

## *analyse quantitative du noyau.*

|       |        |
|-------|--------|
| ..... | 89,8   |
| ..... | 5,7    |
| ..... | 0,9    |
| ..... | traces |

ouré d'une épaisse patine jaunâtre

é d'abord comme un objet en fer.

ment recouvert d'une terre calcaire

Métal oxydé extérieurement. A l'intérieur, cassure métallique brillante.

|                                         |                                   |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Longueur totale.....                    | 30 <sup>mm</sup>                  |
| Diamètre de la tête.....                | 13 <sup>mm</sup>                  |
| Épaisseur.....                          | 4 <sup>mm</sup>                   |
| Section.....                            | 4 <sup>mm</sup> à 5 <sup>mm</sup> |
| Poids.....                              | 3 <sup>g</sup> ,4                 |
| Pointe.....                             | 20 <sup>mm</sup>                  |
| Longueur à la base, allant en pointe... | 4 <sup>mm</sup> à 5 <sup>mm</sup> |

*Analyse qualitative.*

Métal dominant : Cu; pas d'étain, Cu pur probablement.

Sable, Fe, CO<sup>3</sup> Ca de la terre. Patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sn, As, Sb, Ni, Zn.

D'après ces premiers résultats, on voit qu'à côté des objets en cuivre pur (clous, anneaux), on trouve des objets similaires en bronze, avec traces d'étain variables.

(4). PETITE PELLE A MANCHE PLEIN.

|                                                     |                                   |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Longueur totale.....                                | 73 <sup>mm</sup>                  |
| Largeur de la base.....                             | 30 <sup>mm</sup>                  |
| Diamètre du manche.....                             | 8 <sup>mm</sup>                   |
| Épaisseur dans la partie dilatée (patine comprise). | 2 <sup>mm</sup> à 3 <sup>mm</sup> |
| Poids.....                                          | 40 <sup>g</sup> ,5                |

Le manche est formé en partie par la lame recourbée sur elle-même, la partie supérieure du manche a une section anguleuse et pleine. Patine grise; cassure métallique brillante granuleuse.

*Examen qualitatif.*

Cuivre, métal dominant; Sn, petite quantité; As, présence certaine.

Sable, Fe dans la patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sb, Zn, P.

*Analyse quantitative sur un noyau prélevé en A.*

|          |      |
|----------|------|
| Cu ..... | 98,7 |
| Sn.....  | 0,3  |
| Fe.....  | 0,2  |
| Ni.....  | 0,3  |

(5). Objet semblable à une mèche de vilebrequin, armé de deux pointes et se continuant avec une tige, brisée actuellement.

|                                                                          |                                   |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Longueur totale.....                                                     | 37 <sup>mm</sup>                  |
| Longueur de la tige fine.....                                            | 18 <sup>mm</sup>                  |
| Diamètre       » .....                                                   | 4 <sup>mm</sup> à 5 <sup>mm</sup> |
| Longueur de la partie renflée portant les deux pointes ou crochets ..... | 19 <sup>mm</sup>                  |
| Diamètre de la partie renflée.....                                       | 10 <sup>mm</sup>                  |
| Poids .....                                                              | 8 <sup>g</sup>                    |

Surface métal oxydé. Patine terreuse. Cassure métallique brillante de cuivre.

*Examen qualitatif.*

Cu presque pur, pas d'étain.

Traces de Fe, Ca, CO<sup>2</sup>, Cl, sable dans la patine.

Non trouvé : Ag, Pb, Sn, As, Sb, Zn, Ni, P.

(6). FIL DE BRONZE entouré d'une gangue ayant servi à réunir des perles en bitume (servant de costume à une statue?). Temple de In Susinak, diamètre apparent (avec patine) : 1<sup>mm</sup>.

*Éléments trouvés* : cuivre, traces de plomb, d'étain et de nickel (?).

Métal cassant, oxydé en partie.

*Analyse.*

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Cuivre pour 100..... | 96,91 |
|----------------------|-------|

GANGUE. — *Éléments trouvés* : cuivre, silice, plomb (?), chlore. Petites quantités de fer, de nickel (?).

**BERTHELOT.**

*ents* : argent, zinc, arsenic.

**ALLIQUE, avec effilure sur une région.**

|                          |                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------|
| .....                    | 11 <sup>cm</sup>                        |
| la tige (avec patine)... | 3 <sup>mm</sup> ,9 à 4 <sup>mm</sup> ,7 |
| fil.....                 | 2 <sup>mm</sup>                         |
| .....                    | 9 <sup>5</sup>                          |

et une solution de continuité au voisinage

d'atakamite. Cl notable.

use oxydée. Cassure métallique franche  
es oxydées.

*Examen qualitatif.*

ir, pas d'étain.

le dans la patine.

Ag, Pb, Sn, Sb, As, Ni, Zn, P.

**TIL OU DE STATUETTE.**

|           |                                     |
|-----------|-------------------------------------|
| stre..... | 55 <sup>mm</sup> à 15 <sup>mm</sup> |
| ur.....   | 22 <sup>mm</sup>                    |
| .....     | 81 <sup>5</sup> ,5                  |

oxydé, oxydure de Cu, taches d'ataka-  
termine en surface tranchante. Cassure  
et de cuivre pur.

*Examen qualitatif.*

nt : Cu ; un peu d'étain.

traces de CO<sup>2</sup> dans la patine.

Pb, Ag, As, Sb, Zn, P.

*tive sur un noyau de la région centrale.*

|       |        |
|-------|--------|
| ..... | 98,6   |
| ..... | 1,0    |
| ..... | 0,3    |
| ..... | traces |

# FOUILLES DE SUSE.

## (9). LAME IRRÉGULIÈRE

|                            |                                         |
|----------------------------|-----------------------------------------|
| Épaisseur (avec patine)... | 4 <sup>mm</sup> ,5 à 5 <sup>mm</sup> ,5 |
| Longueur.....              | 60 <sup>mm</sup>                        |
| Largeur.....               | 25 <sup>mm</sup> à 15 <sup>mm</sup>     |
| Poids.....                 | 258,5                                   |

Surface oxydée, taches d'atakamite. Oxydure de cu  
Cassure de métal oxydé, avec oxydure de Cu.

### *Examen qualitatif.*

Cu, métal dominant; Sn, un peu.

Fe et sable, Cl dans la patine.

Non trouvé : Ag, Pb, As, Sb, Zn, P.

### *Examen quantitatif de la région A. Noyau oxyd.*

|         |        |
|---------|--------|
| Cu..... | 74,5   |
| Sn..... | 10,3   |
| Fe..... | 0,15   |
| Ni..... | traces |

## (10). FRAGMENT OXYDÉ ayant l'apparence d'une l

|                |                                     |
|----------------|-------------------------------------|
| Hauteur.....   | 30 <sup>mm</sup>                    |
| Largeur.....   | 18 <sup>mm</sup> à 20 <sup>mm</sup> |
| Épaisseur..... | 5 <sup>mm</sup>                     |
| Poids.....     | 188,5                               |

Couleur grise. Cassure de métal oxydé.

L'attaque par l'acide indique aussi un métal oxydé  
il ne se produit pas de vapeurs nitreuses.

Métal dominant presque pur : plomb complet  
oxydé.

Traces de fer et de sable dans la patine. CO<sup>2</sup> not  
Cl traces.

Ni cuivre, ni étain, en particulier.

Non trouvé : Ag, Cu, Sn, As, Sb, Zn, Ni.

Ces différents objets présentent la même diversité  
les clous dans le rapport entre le cuivre et l'étain.



(11). **POINTE DE JAVELOT.** — Forme conique, avec cavité intérieure de même forme.

|                                     |                                         |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| Longueur.....                       | 50 <sup>mm</sup>                        |
| Diamètre de la tranche supérieure.. | 13 <sup>mm</sup>                        |
| Épaisseur.....                      | 3 <sup>mm</sup> ,1 à 3 <sup>mm</sup> ,8 |
| Poids.....                          | 16 <sup>g</sup> ,5                      |

Surface rugueuse, métal oxydé incomplètement; 3 rainures ou fentes peu symétriques allant presque jusqu'à l'extrémité.

Patine de teinte grise, cassure oxydée terne (friable).

*Analyse.*

|         |        |
|---------|--------|
| Sn..... | 11,4   |
| Cu..... | 67,3   |
| Fe..... | traces |

L'existence d'une pointe d'arme en bronze dénote une époque ancienne; le fer n'ayant pas tardé à remplacer le cuivre dans la fabrication des armes dans les temps historiques proprement dits.

D'après son aspect, cette pointe semble avoir été fabriquée en tordant violemment une lame de 3<sup>mm</sup> à 4<sup>mm</sup> d'épaisseur. La torsion a eu pour effet de développer 3 fissures de la base au sommet, convergeant vers le même point que la jonction des deux extrémités de la lame tordue.

Cette pointe de javelot n'a donc pas été fabriquée par moulage, mais par la torsion d'une lame de bronze; ce qui semble représenter une grande antiquité, la pratique du moulage ayant dû se répandre de bonne heure.

(12). **MINÉRAI OU MÉLANGE D'ORIGINE INCONNUE.** — Cassant, facile à pulvériser, poudre rougeâtre.

*Éléments trouvés* : silice, étain, cuivre, eau, chaux, fer, chlore.

*Éléments absents* : plomb, argent, zinc, magnésie, arsenic. Traces de nickel, traces de CO<sup>2</sup>. Soufre = 0.

|                        | Pour 100.   |       |
|------------------------|-------------|-------|
| Silice.....            | 21,25       |       |
| Étain.....             | 0,83        |       |
| Cuivre.....            | 45,98       | 46,07 |
| Oxyde de fer.....      | 15,02       |       |
| Chaux.....             | 5,14        |       |
| Chlore.....            | 0,77        |       |
| Eau.....               | 2,17        |       |
|                        | <hr/> 91,16 |       |
| Oxygène et divers..... | 8,84        |       |

En somme, mélange de cuivre un peu altéré, avec de la silice et de l'oxyde de fer.

### III. — OBJETS DE PLOMB.

(1). Cuboïde métallique avec gangue blanche peu épaisse : les trois dimensions sont 25<sup>mm</sup> ; 23<sup>mm</sup> ; 20<sup>mm</sup>. Arêtes mousses.

Au centre d'une des six faces, enfoncement circulaire de 2<sup>cm</sup> environ de diamètre (trace de support?).

PLOMB pur industriellement. Destination inconnue.

(2). LITHARGE FONDUE avec de la craie et un peu de sable.

Prisme de couleur ocreuse, très lourd. Matière facile à pulvériser, à cassure conchoïdale. Soluble, avec faible résidu, dans l'acide nitrique faible.

#### *Analyse.*

|                       | Pour 100.           |       |
|-----------------------|---------------------|-------|
| Plomb.....            | 74,68               | 74,29 |
| Silice.....           | 2,35                | 2,67  |
| Oxyde de fer.....     | 1,27                | 0,98  |
| Chaux.....            | 2,89                | 3,12  |
| Chlore.....           | 1,96                |       |
| CO <sup>2</sup> ..... | 4,99                |       |
| Eau.....              | 1,31 (perte à 110°) |       |
| Magnésie.....         | 0,51                |       |
|                       | <hr/> 89,96         |       |
| Oxygène et divers.    | 10,04               |       |

(3). SILICATE DE PLOMB, DE CUIVRE ET DE FER. — Très dur, aspect gris et verdâtre sur quelques points; cassure un gris bleu, pulvérisation facile, poudre grise. Se dissout incomplètement dans l'acide nitrique; fond par la chaleur en une substance bleu foncé à chaud.

| <i>Analyse.</i>       |             |
|-----------------------|-------------|
|                       | Pour 100.   |
| Cuivre.....           | 7,36        |
| Plomb.....            | 55,37       |
| Silice.....           | 12,03       |
| Chaux.....            | 4,77        |
| CO <sup>2</sup> ..... | 3,91        |
| Eau.....              | 1,51        |
| Oxyde de fer.....     | 4,26        |
| Chlore.....           | 1,08        |
|                       | <hr/> 90,29 |

Les numéros 2 et 3 se rapportaient à quelque fabrication industrielle, peut-être céramique.

### SUR LA PRÉPARATION DES GAZ PURS ;

PAR M. HENRI MOISSAN.

La préparation des gaz purs est une opération toujours longue et délicate. Cette préparation est, le plus souvent, difficile, parfois même impossible par suite des réactions de la forme même des appareils employés. Nous devons reconnaître que, dans l'état actuel de la Science, un grand nombre de gaz n'ont pas encore été maniés dans un état complet de pureté.

Sans même faire intervenir les petites quantités d'air et d'eau qui sont retenues très énergiquement à la surface du verre, les appareils ordinaires, qui sont employés à la

préparation des gaz, ne permettent pas d'obtenir ces corps complètement exempts de traces d'azote et d'oxygène provenant de l'air atmosphérique qui nous entoure et qui se dissout dans tous les liquides employés dans nos réactions.

Nous donnerons, dans ce Mémoire, la description d'un appareil très simple avec lequel nous avons pu préparer rapidement la plupart des gaz dans un grand état de pureté.

**I. Dessiccation des gaz.** — Lorsque nous voulons dessécher un gaz, nous employons, soit des flacons à plusieurs tubulures, soit des éprouvettes desséchantes, qui contiennent des matières avides d'eau : ponce poreuse mouillée d'acide sulfurique, chlorure de calcium fondu ou poreux, chaux vive, etc. Toutes ces matières sont imprégnées d'air, parfois même de différents gaz. Elles donnent souvent naissance à des réactions secondaires produisant des impuretés : telle l'attaque lente du caoutchouc des appareils par l'acide sulfurique froid qui produit un dégagement continu de gaz sulfureux. De plus, les bouchons de liège ou de caoutchouc se perdent que lentement l'humidité et les gaz qu'ils contiennent.

*Description d'un appareil servant à la dessiccation des gaz.* — Pour toutes ces raisons nous avons remplacé cet ensemble volumineux de flacons et d'éprouvettes par deux petits appareils en verre d'un très petit volume.

Le premier (*a*), de 30<sup>cm</sup><sup>3</sup>, a la forme d'un cylindre fermé à ses deux extrémités ; il porte, à la partie supérieure, deux tubes soudés, l'un plongeant jusqu'au fond de l'appareil et l'autre débouchant dans l'espace annulaire

Le second tube (*b*), qui va faire suite au premier, est un tube en U de 15<sup>cm</sup> environ, portant, sur l'une de ses branches, huit boules de moyenne grandeur, et, sur l'autre, deux plus petites. Cette série de parties cyli-

driques et de sphères a pour but de changer à chaque instant la vitesse du gaz, de le mélanger et de le forcer à s'étaler sur la paroi de verre refroidie. Ces deux appareils sont placés dans des vases de Dewar remplis de liquides réfrigérants à des températures qui varient de  $-30^{\circ}$  à  $-200^{\circ}$ . Nous utilisons pour dessécher les gaz, au moyen de cet appareil, le procédé purement physique de la condensation de l'eau à très basse température <sup>(1)</sup>.

Nous nous sommes assuré d'abord que, lorsqu'un gaz saturé d'humidité traversait cet appareil avec la vitesse de 1<sup>l</sup> en 10 minutes, toute la vapeur d'eau était retenue à la température de  $-50^{\circ}$ . Une série de tubes desséchants, pesés au préalable, n'augmentaient pas de poids lorsqu'ils étaient traversés par un volume de 3<sup>l</sup> d'air desséché. En réalité, le gaz renferme encore une trace d'eau qui correspond à la tension de vapeur de la glace à  $-50^{\circ}$ . Mais, pour nous autres chimistes, cette petite quantité est certainement plus faible que celle que peut nous fournir le verre ordinaire et les bouchons employés dans la plupart de nos expériences.

Si nous voulons une autre preuve de la dessiccation suffisamment grande de ces gaz, nous la trouverons dans l'expérience suivante : de l'air saturé d'humidité est lentement desséché dans notre appareil à des températures décroissantes de  $-10^{\circ}$ ,  $-20^{\circ}$ ,  $-30^{\circ}$ ,  $-40^{\circ}$ ,  $-50^{\circ}$ ,  $-80^{\circ}$  et  $-100^{\circ}$ ; c'est à peine si le gaz qui a traversé nos deux tubes maintenus à la température de  $-30^{\circ}$  fournit encore une trace de fumée perceptible avec le fluorure de bore.

---

<sup>(1)</sup> En 1889, nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer cette méthode, soit pour séparer le fluor de l'acide fluorhydrique, soit pour dessécher les gaz (*Comptes rendus*, t. CXXIX, 1899, p. 799). Nous sommes revenu sur le même sujet à propos de l'action de l'anhydride carbonique complètement desséché sur l'hydrure de potassium (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 723).

L'appareil que nous proposons nous fournit donc une véritable dessiccation physique sans addition de réactifs ou de matières poreuses pouvant amener nombre d'impuretés.

Lorsque l'on veut dessécher un courant de gaz assez rapide, il faut augmenter la longueur du dessiccateur et le nombre des boules, ou bien ajouter un nouveau tube à boules à l'appareil. Nous ne nous sommes arrêté à cette forme d'appareil qu'après des séries comparatives faites au moyen de tubes à olives et de tubes à chicanes. De même, la substitution du laiton et du platine au verre mince ne nous a pas donné de meilleurs résultats. Dans quelques essais nous avons rempli nos tubes à boules de petites sphères de plomb de chasse et la dessiccation a été moins bonne. C'est qu'en effet cette dernière est obtenue par le frottement de la nappe gazeuse sur la paroi froide au moment où le gaz sortant du tube cylindrique s'étale en éventail sur la paroi courbe de la sphère par suite de la différence d'écoulement des molécules gazeuses.

II. *Purification des gaz.* — Jusqu'ici pour purifier les gaz on s'était contenté, le plus souvent, d'obtenir un dégagement très long de façon à chasser, autant que possible, l'air des appareils le plus souvent très volumineux. Cette méthode peut fournir des résultats approchés lorsqu'il s'agit de gaz assez lourds comme le chlore et l'anhydride carbonique qui repoussent devant eux l'air contenu dans tout l'appareil, elle est insuffisante dans les autres cas. Dans une préparation d'anhydride carbonique exécutée dans l'appareil classique formé d'un flacon à deux tubulures, d'un flacon laveur et d'une éprouvette à bicarbonate de sodium, nous avons trouvé que le quatrième litre de gaz ne renfermait plus que 0,88 d'air atmosphérique, ce qui n'est pas négligeable; au contraire, la même expérience, faite avec un gaz léger comme l'ammoniac, nous a donné, pour les huit premiers litres dégagés, les chiffres suivants :

|                      | Air<br>pour 100. |                     | Air<br>pour 100. |
|----------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Premier litre.....   | 98,00            | Cinquième litre.... | 4,10             |
| Deuxième litre.....  | 92,28            | Sixième litre.....  | 1,40             |
| Troisième litre..... | 48,00            | Septième litre..... | 0,93             |
| Quatrième litre....  | 21,02            | Huitième litre..... | 0,89             |

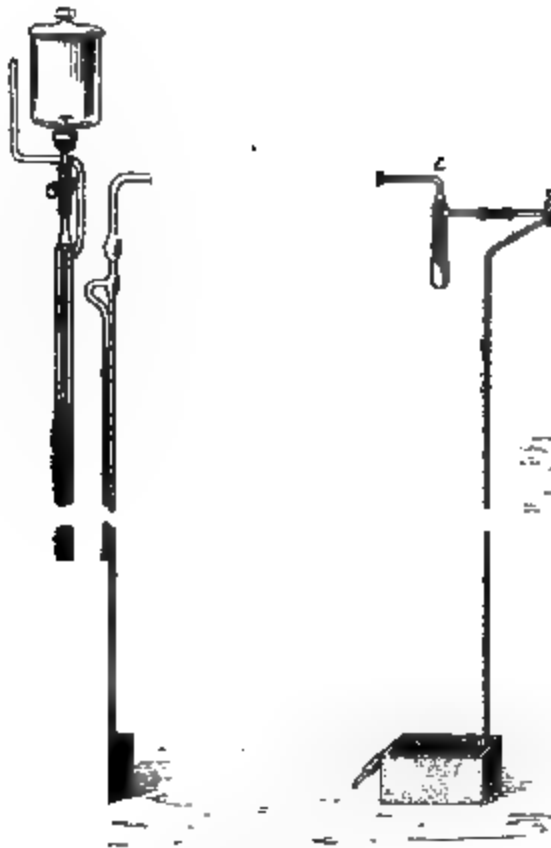
Dans tous ces appareils, les tubes de sûreté qui permettent la rentrée de l'air sont aussi l'une des causes qui empêchent d'obtenir des gaz purs. Enfin, même avec les appareils continus, comme ceux de Deville ou de Kipp, on sait que la solubilité de l'oxygène et de l'azote dans les liquides acides que renferment ces appareils, amène des traces d'impuretés.

Le principe de notre appareil est des plus simples. Il consiste à liquéfier le gaz dans un tube de quelques centimètres cubes de volume, puis à le solidifier et à faire le vide dans cet appareil au moyen d'une trompe à mercure. Nous laissons ensuite le corps solide reprendre l'état liquide, puis l'état gazeux et se dégager par un simple retour à la température ordinaire. Si le gaz solidifié est pur, on peut le recueillir dans des flacons pleins de mercure si ce métal n'est pas attaqué. Si le gaz solidifié est impur par suite d'une préparation défectueuse, on détermine une distillation fractionnée et l'on sépare les produits gazeux qui se dégagent au commencement et à la fin de l'opération.

On peut ainsi recueillir le gaz qui se produit lorsque le point d'ébullition est constant.

*Description de l'appareil.* — Il se compose d'un petit tube cylindrique *c* (*fig. 1*) de verre de 16<sup>cm³</sup> fermé à l'extrémité inférieure qui laisse passer, à la partie supérieure, deux tubes, l'un qui plonge dans l'appareil et l'autre qui est soudé à la partie supérieure de l'espace annulaire. Cet appareil, tout en verre, est d'environ 8<sup>cm³</sup> à 10<sup>cm³</sup>. Lorsque l'on veut condenser une grande quantité de gaz, on augmente un peu le volume.

1 ép  
 gaz  
 l pi  
 e (   
 des  
 tro



gaz dans le condensateu  
 cuve à mercure par un  
 petit condensateur est  
 moyen d'un caoutchouc  
 licates, nous remplaçon  
 par des tubes de verre  
 doux au moyen de gom

Lorsque la quantité d  
 peut, vu le petit volun  
 trompe et laisser l'appa  
 tact de l'air atmosphé  
 premiers 500<sup>cm<sup>3</sup></sup> et bie





colonne de bicarbonate de sodium. Les deux premiers tubes dessiccateurs sont maintenus à une température  $-70^{\circ}$  par un mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide, puis on refroidit le condensateur dans l'oxygène liquide à  $-182^{\circ}$ . Tout le gaz carbonique solidifie dans ce dernier appareil sous la forme d'une croûte épaisse. On tourne alors le robinet à trois voies de façon à isoler l'appareil producteur de gaz du condensateur.

Au moyen de la trompe, on fait le vide dans le condensateur (résultat obtenu en quelques instants) jusqu'à ce que le mercure monte de 76<sup>cm</sup> dans le tube abducteur. Lorsque le vide est obtenu, on ferme le robinet de la trompe, on retire le vase de Dewar contenant l'oxygène liquide et par échauffement l'anhydride carbonique condensé ne tarde pas à prendre l'état gazeux et à se dégager. On recueille dans des flacons bien secs remplis de mercure et, si l'on a soin de rincer les flacons avec le gaz carbonique qui se dégage, puis de les remplir à nouveau de mercure sec et de recueillir enfin un échantillon de gaz, on obtient ainsi de l'anhydride carbonique pur. 47<sup>cm</sup> de gaz traités par une solution alcaline, exempte de gaz, ne laissent dans le tube gradué qu'une bulle presque imperceptible plus petite qu'une tête d'épingle.

Le dégagement de gaz carbonique peut être arrêté à volonté en remplaçant le condensateur dans l'oxygène liquide.

On sait qu'il est impossible avec un appareil comme celui de Deville ou de Kipp d'obtenir du gaz carbonique qui laisse pas un ongle d'impuretés après l'absorption par la potasse.

*Acide iodhydrique.* — Ce gaz est préparé par la méthode ordinaire : action de l'iode sur le phosphore en l'absence de l'eau (*fig. 1*). Nous avons utilisé l'appareil classique de M. Etard. Les deux tubes dessiccateurs

de condensateur  
appareil, un s  
: facilité. Il fonc  
trentaine de d  
e qui prend, p  
faible teinte ros  
température est  
appareil volumi

ration au moye  
sulfurique. Les  
, le condensate  
sur lequel le vic  
affement, un liq  
absorbable par

., obtenu par  
é dans nos prei  
de  $-80^{\circ}$  ; puis  
le moyen d'oxy  
né le robinet à  
l; il reste un s  
n dessous de —  
se réchauffer l  
légage sur la ci  
qui a perdu  
mable au conta

été préparé par  
r le sulfure de  
tenus à  $-70^{\circ}$   
de la durée de la  
appareil et s'est  
a séparé ensui  
r de gaz et l'on

le vide dans le condensateur. Il est resté, dans cet appareil, un solide blanc, qui, par élévation de température, fournit un liquide incolore, puis un gaz complètement absorbable par une solution alcaline.


*Oxyde azotique.* — Préparation au moyen du cuivre et de l'acide azotique étendu (*fig. 2*) (<sup>1</sup>).

Le premier tube dessiccateur cylindrique *a* était maintenu à  $-60^{\circ}$ , le second dessiccateur à boules *b* à  $-100^{\circ}$ ; enfin, le condensateur *c* à  $-182^{\circ}$ . Pendant toute la durée de la préparation, une fois l'expérience mise en marche, et lorsque l'air a été à peu près expulsé, nous avons recueilli du gaz azote qui traversait tout l'appareil sans se condenser. Puis, en étudiant les composés solidifiés dans chacun de nos tubes, nous avons reconnu facilement que le premier tube contenait de la glace provenant de l'humidité entraînée par le gaz, le deuxième une petite quantité de protoxyde d'azote solide, provenant de l'action complexe qu'exerce le cuivre sur l'acide nitrique; enfin, notre condensateur renfermait plusieurs centimètres cubes de bioxyde d'azote solide. Ce dernier a été séparé de l'appareil producteur soumis à l'action du vide et, par fusion, puis par ébullition, il nous a donné du bioxyde d'azote pur.

Cette dernière expérience nous a donc permis, par des procédés purement physiques, de séparer, dans une réaction gazeuse complexe, l'eau, l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique et l'azote.

---

(<sup>1</sup>) Nous avons choisi ce procédé de préparation parce qu'il fournit un gaz impur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que, par l'action de l'acide nitrique sur une solution bouillante de sulfate ferreux, on obtient de l'oxyde azotique pur.



AN.

**ÉBULLITION DES FLUORURE  
CIUM ET DE BORE;  
MOISSAN.**

de fusion et d'ébullition  
sentait quelques difficulté  
position par l'eau. Dan  
ons cherché, tout d'abord  
noyen d'un thermomètre  
ne petite quantité de ma  
tement clos rendait dou  
bre de température entre  
e thermomètre. Dès lors  
déterminations au moyen  
Nous avons employé pour  
constantan, fermé sur un  
nidt permettant d'appré  
1°.

pris la température d'un  
i entre 0° et —185° et  
pour maintenir sa tempé  
ues instants. Nous avons  
iations de la force électro  
les indications du galva  
s d'un thermomètre de  
éther de pétrole.

ils de condensation et de  
s : un robinet à trois voies  
il producteur de gaz, un  
de verre cylindrique qui  
vi par un petit condensa  
vons décrits pour la pré-

paration des gaz purs (<sup>1</sup>). Enfin, une trompe permet de faire le vide dans tout l'appareil.

Lorsque le condensateur renferme le gaz pur et sec solidifié, on laisse ce dernier distiller dans le cylindre de verre qui contient la pince thermo-électrique où se feront les déterminations des points de fusion et d'ébullition.

Le mouvement des gaz dans cet appareil se produit, comme nous l'avons indiqué précédemment, par des distillations obtenues soit avec l'air liquide, soit avec le mélange d'acétone et de neige carbonique.

*Trifluorure de phosphore.* — Ce gaz, dont nous avons indiqué la préparation en 1884 (<sup>2</sup>), a été préparé en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphore de cuivre dans un tube de laiton. Pour la dessiccation et la purification de ce gaz trifluorure de phosphore, nous avons employé les tubes à boules décrits à propos de la préparation des gaz purs (<sup>1</sup>). Le gaz, en sortant du tube de laiton, passait dans un petit barboteur à eau, puis dans deux tubes à boules maintenus à  $-80^{\circ}$ .

Après que le trifluorure de phosphore a été solidifié dans le petit condensateur, on a fait le vide dans l'appareil. La trompe a été isolée, puis, en laissant s'échauffer le condensateur et en refroidissant au moyen de l'air liquide le tube qui contenait la pince, on a déterminé la condensation du trifluorure dans ce dernier vase.

Lorsque tout le gaz se trouve condensé dans cet appareil, on laisse le tube se réchauffer, on ferme le circuit du galvanomètre, puis on lit la marche de l'aiguille pendant les périodes de fusion et d'ébullition.

Nous avons trouvé ainsi que le trifluorure de phosphore

---

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 363 et *Annales*, même tome, p. 74.

(<sup>2</sup>) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. IC, 1884, p. 655, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> sér., t. VI, 1885, p. 433.

H. MOISSAN.

trait en ébullition à  $-95^{\circ}$  se  
e.

*phosphore*. — Ce composé,  
uée par M. Thorpe (<sup>1</sup>), a été  
niture d'arsenic sur le penta  
a purification qui, autrefois  
plifiée par l'emploi de deux  
 $79^{\circ}$ .

ainsi un gaz qui, refroidi, se  
ic, floconneux, qui fond à —  
colore n'attaquant pas le ver  
température de  $-75^{\circ}$ .

*osphore*. — Ce gaz, que nous  
) par la détonation d'un mé  
phore et d'oxygène, peut se  
de l'acide fluorhydrique ap  
orique (<sup>2</sup>). Mais, pour l'obte  
ous avons utilisé le procédé  
action de l'oxychlorure de  
e zinc anhydre.

ans un appareil en laiton et  
idissement dans un tube de  
ser les vapeurs d'oxychlorur  
ge dans un tube à fluorure de  
à boules refroidis à  $-30^{\circ}$ .  
ondensateur un solide blanc,  
t en un liquide incolore à —  
aque pas le verre, entre en é  
e  $-40^{\circ}$ .

s de fusion et d'ébullition des  
: sous la pression normale so

---

, t. XXXII, 1875, p. 232.

rendus, t. LII, 1886, p. 1245.

c. chim., 3<sup>e</sup> sér., t. V, 1891, p. 458.

c. chim., 3<sup>e</sup> sér., t. IV, 1890, p. 260.

|                             | Points<br>de fusion. | Points<br>d'ébullition. |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|
| $\text{PF}^3$ .....         | — 160°               | — 95°                   |
| $\text{PF}^5$ .....         | — 82                 | — 75                    |
| $\text{PF}^3\text{O}$ ..... | — 68                 | — 40                    |

*Sur les fluorures de bore et de silicium.* — Nous avons démontré depuis longtemps que, si l'on fait passer un courant de gaz fluor sur du bore ou du silicium, ces métalloïdes deviennent incandescents et fournissent des composés gazeux qui fument abondamment à l'air et présentent les caractères des fluorures de bore et de silicium.

Nous avons pensé qu'il était utile de déterminer les constantes physiques de ces fluorures et de les comparer à celles que peuvent donner les composés  $\text{BF}^3$  et  $\text{SiF}^4$ .

*Fluorure de bore.* — Ce gaz a été préparé en chauffant un mélange d'une partie d'anhydride borique fondu et pulvérisé et de deux parties de fluorure de calcium exempt de silice en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré. La réaction était effectuée dans un appareil en platine. Le gaz produit passait ensuite dans deux cylindres de cuivre, remplis de fluorure de sodium, puis dans deux tubes à boules maintenus à — 80°. Enfin le gaz était solidifié dans le tube condensateur déjà décrit (1). Après avoir enlevé les gaz étrangers par l'action du vide, on obtient un solide blanc qui, par élévation de température, nous donne un gaz pur. Nous avons déterminé les points de fusion et d'ébullition de ce composé ainsi purifié au moyen du couple fer-constantan dans les conditions identiques à celle des précédentes déterminations. Nous avons obtenu ainsi, sous la pression atmosphérique :

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| Point de fusion.....    | — 127° |
| Point d'ébullition..... | — 101° |

Ces constantes n'avaient pas encore été déterminées.



éterminations ont été vérifiées en préparant de bore par voie synthétique, par union de bore et de fluor.

On agit sur un excès de bore pur placé dans un ballon. Tout l'appareil a été rempli, au préalable, pur et sec. La combinaison se produit avec le bore et le gaz passe ensuite dans un tube à biseau enu à  $-80^{\circ}$ , dans lequel rien ne se condense. Le gaz est solidifié à  $-160^{\circ}$  dans le petit ballon puis soumis à l'action du vide. Ce fluorure de bore fournit un liquide incolore qui bout à  $-126^{\circ}$ . Les différences avec les chiffres précédents sont faibles et de l'ordre des erreurs d'expérience. Nous croyons les deux premiers chiffres préférables qu'ils ont été obtenus avec des quantités appréciables de la matière.

*Le silicium.* — Ce composé était préparé par Gay-Lussac et Thénard en faisant chauffer une carafe en verre épais, chauffée au bain de marie sulfurique, sur un mélange à parties égales de fluorure de calcium.

Pour la préparation, en même temps que le fluorure de bore, il se dégage toujours des vapeurs hydrofluoriques, bien que l'on ait eu soin d'employer du bore et du sable en poudre très fine. Pour se débarrasser de ces vapeurs acides, nous avons fait passer le gaz dans un tube de verre, rempli de petits fragments de paille ou de coton de verre, chauffé sur une lampe à alcool. En employant un tube de  $40^{\text{cm}}$  de longueur, les dernières traces d'acide fluorhydrique sont enlevées. Le gaz arrive alors dans les appareils à boules refroidies à  $-60^{\circ}$ . Enfin, à la suite, se trouve le petit ballon entouré d'air liquide et dans lequel tout le silicium vient se solidifier.

Après l'appareil producteur de gaz, on fait

le vide dans le condensateur et, par un tube de 1<sup>m</sup> de hauteur se rendant sur le mercure, on recueille le gaz tétrafluorure du silicium pur.

Nous avons répété alors les manipulations indiquées précédemment pour les déterminations des constantes des fluorures de phosphore et nous avons constaté qu'à la pression atmosphérique le fluorure de silicium  $\text{SiF}_4$  était solide à  $-97^\circ$  et qu'il se volatilisait sans passer par l'état liquide.

Précédemment, Olzewski avait indiqué qu'à  $-102^\circ$ , le fluorure de silicium, à la pression atmosphérique, était solide et que ce corps se volatilisait sans prendre l'état liquide (<sup>1</sup>).

Le fluorure de silicium solide peut être soit transparent, soit blanc lorsqu'il est traversé par de nombreuses gerçures provenant d'une cristallisation confuse.

Pour étudier ses constantes à une pression supérieure à 760<sup>mm</sup>, nous avons dû modifier l'appareil précédent. A la suite du petit condensateur, nous avons disposé un tube abducteur qui se rendait dans une éprouvette cylindrique fermée par un bouchon solidement assujéti. Cette éprouvette était à moitié remplie de mercure et un tube de verre vertical qui traversait le bouchon devait servir de manomètre pour mesurer la pression. Après avoir rempli tout l'appareil de fluorure de silicium, si on laisse le corps solide du condensateur reprendre l'état gazeux, on voit bientôt la pression augmenter et, lorsque cette pression atteint 2<sup>atm</sup>, le fluorure de sodium fond à la température constante de  $-77^\circ$ . C'est alors un liquide transparent et très mobile.

L'ébullition de ce liquide s'est produite à  $-65^\circ$  sous une pression de 181<sup>cm</sup> de mercure.

En opérant dans l'appareil classique de Cailletet, nous

---

(<sup>1</sup>) OLZEWSKI, *Monatshefte für Chemie*, t. V, 1884, p. 127.

NT.

calcium  
a critic  
ations  
du fluc  
e dans  
crit po

rétiqne  
corps  
nstante  
ode de

tablit  
réparés  
talloïd  
re de s

DE MI  
ERAN'

rd de  
es de M  
ublier  
notion  
es en t  
nc po  
l'état c  
litsche  
se pou

a jouc

tant dans le développement de la Chimie au siècle dernier : c'est en s'appuyant sur elle que l'on a pu déterminer les équivalents et établir les formules chimiques d'un grand nombre de corps. Comme on le sait, l'analyse est impuissante, à elle seule, à déterminer les équivalents; elle ne nous fournit que des nombres proportionnels, et une convention est nécessaire pour leur attribuer leur véritable valeur. Les chimistes ont convenu de prendre pour les équivalents des valeurs telles que les corps chimiquement analogues aient des formules analogues. Mais l'analogie est une de ces notions indéfinissables que certains esprits ont le don de saisir plus sûrement que d'autres; elle est basée sur la considération d'un ensemble de caractères dont la valeur relative peut donner lieu à des appréciations différentes. Si par exemple personne ne songe à mettre en doute l'analogie complète existant entre les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, les opinions pourront être partagées, quand il s'agira de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique, que certains chimistes avec Dumas considéreront comme analogues, tandis que d'autres se refuseront à tout rapprochement. Il fallait donc, pour pouvoir appliquer le principe de l'analogie à l'établissement des formules et la détermination des équivalents, trouver un criterium de cette analogie, permettant de reconnaître les corps devant avoir la même formule.

Les chimistes ont cru le trouver dans l'isomorphisme, c'est-à-dire dans cette propriété que présentent les cristaux de certains corps d'avoir des angles dièdres sinon égaux du moins très voisins. Quelques observations ont en effet conduit Mitscherlich à l'énoncé de cette règle : que les cristaux des composés analogues avaient des formes cristallines très voisines, en un mot étaient isomorphes. Autrement dit, après avoir établi l'analogie existant entre certains corps en s'appuyant sur l'ensemble des caractères, Mitscherlich constata que leurs cristaux étaient isomorphes. De cette constatation sur quelques cas parti-

ED WALLERANT.

es quand, ayant des comp  
ils ont mêmes formes crista  
e mélanger en proportions

litscherlisch comprenait de  
ai dire, il attribuait plus c  
ières qu'à la dernière. Quoi  
suscité de nombreuses disc  
veler tant que l'on n'en con  
. Une bonne définition doit  
essaire et suffisante, c'est-à-  
er un groupe de corps à l'e  
inition est fertile, l'observ  
mettront d'établir que les co  
alité on en partie de certaine

Mitscherlisch s'appuie non  
ir trois, et, comme il était  
ivent que des corps possèd  
priétés; on est alors en dro  
s sont isomorphes, et dans  
evient une affaire d'appr  
mistes attribuent une imp  
ogie chimique, tandis que les  
dante à l'accorder à l'idén  
ndant que d'autres cherche  
er pour cristalliser la caracté  
ous allons montrer qu'au  
constituer une bonne défin  
d'ailleurs toute définition  
éfectueuse (<sup>1</sup>).

les difficultés que souleva

---

morphisme a fait l'objet d'une c  
M. MALLARD et WYROUBOFF, *Bull. de  
École Polytechnique de Delft*, t.

ion chimique en ce sens que cette analogie en ensemble de caractères, de propriétés rendrait impossible de la définir elle-même. Les cristaux dont les compositions chimiques ne sont pas considérées comme analogues sont susceptibles de cristalliser : telles sont, par exemple, l'albite et l'argyrite, toutes les deux cubiques, dont les compositions sont représentées par les formules  $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^6\text{O}^{18}$  et  $\text{Ca}^2\text{Al}^2\text{Si}^6\text{O}^{18}$ . On ne peut donc pas admettre l'analogie.

La même remarque pour l'albite et l'anorthite, dont les compositions sont respectivement exprimées par les formules  $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^6\text{O}^{18}$ ,  $\text{Ca}^2\text{Al}^2\text{Si}^6\text{O}^{18}$ . On ne peut pas les considérer comme analogues au point de vue cristallin, car si bien que les deux espèces cristallisent dans le système cubique avec des formes cristallines très voisines, comme l'a montré Tschermak, elles peuvent cristalliser en toutes proportions pour cristalliser, et se mélangent avec les autres feldspaths. Un autre exemple qu'a étudié M. Wyruboff : ce savant a étudié l'acide silicotungstique à 24 équivalents, l'acide silicotungstate de lithine, également à 24 équivalents, dont tous les deux rhomboédriques et se mélangent en toutes proportions pour cristalliser. M. Copaux a retrouvé les mêmes dans l'acide silicomolybdique et dans le baryte.

Wyruboff (<sup>2</sup>), le sulfate anhydre de soude et de soude à deux équivalents d'eau, qui cristallise dans le système orthorhombique, non seulement les formes cristallines voisines, mais encore se mélangent en toutes proportions variables pour cristalliser.

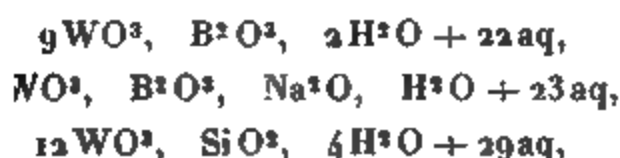
(<sup>3</sup>) a montré que l'acide silicotungstique,

*Il. Soc. Min.*, Vol. XIX; COPAUX, Thèse de doctorat.

*Il. Soc. Min.*, Vol. II.

Vol. V.

angstique et le borotungstate de soude, ayant  
s :



rphes, c'est-à-dire qu'ils se présentaient en  
ratiques, voisins de cristaux cubiques, qu'en  
vaient se mélanger en proportions variables  
er, ou que tout au moins un cristal de l'un  
déterminer la cristallisation d'une solution  
l'un des autres.

les, que l'on pourrait multiplier, suffisent à  
l'analogie chimique n'est pas nécessaire pour  
istence des autres propriétés.

influence de la seconde condition, qui paraît  
idérée comme essentielle par Mitscherlich,

tiré le nom de la nouvelle propriété. Mit-  
ait cru reconnaître que, dans les corps  
ait comme isomorphes, les formes cristal-  
lentiques, et cependant Wollaston (1) avait  
en 1802 et 1812 que pour certains de ces  
es cristallines étaient simplement voisines ;  
iple, l'angle des carbonates rhomboédriques  
à 107°. Cette propriété perdait donc de sa  
que l'on devait se demander dans quelles li-  
es pouvaient varier, sans que pour cela les  
nt d'être isomorphes. En particulier la ques-  
rie se trouvait soulevée : deux corps appar-  
systèmes cristallins différents pouvaient-ils  
s comme isomorphes? A cette dernière ques-  
ndu par la négative, mais sans avoir aucune  
pour appuyer cette façon de voir et les ob-  
inent aujourd'hui l'infirmier.

---

, *Philos. Trans. R. S.*, 1802, 1812.

Mais le fait le plus important à signaler consiste en ce que des corps, n'ayant aucun rapport, à quelque point de vue que l'on se place, présentent des formes cristallines très voisines; tels sont, par exemple, la calcite, carbonate de chaux, et la pyrargyrite, sulfo-antimoniure d'argent qui, tous les deux rhomboédriques, présentent non seulement les mêmes angles, mais encore les mêmes maclures. On peut encore citer le borax, borate de soude hydraté, les pyroxènes monocliniques, silicates de chaux et de magnésie : les différences d'angles sont certainement moins grandes entre le borax et certaines espèces de pyroxènes qu'entre d'autres espèces de pyroxènes.

Enfin, on pourrait citer les corps cubiques qui sont isomorphes dans le sens le plus absolu du mot, et dont cependant beaucoup n'ont aucun rapport.

Ces seuls exemples suffisent pour montrer que la considération des formes cristallines est insuffisante pour décider s'il existe des liens étroits entre les corps.

Mais théoriquement, tout au moins, on a levé l'objection faite à la définition cristallographique de l'isomorphisme, et cela de la façon suivante : on sait que l'on considère les corps cristallisés comme constitués par des groupes de molécules, tous identiques entre eux, parallèlement orientés, auxquels on donne le nom de *particules complexes*, et répartis dans l'espace, lorsque le corps cristallisé est solide, de façon que leurs centres de gravité coïncident avec les centres de parallélépipèdes juxtaposés. Ces parallélépipèdes égaux et juxtaposés peuvent être considérés comme découpés dans l'espace par trois systèmes de plans, les plans de chaque système étant parallèles et équidistants; un tel ensemble de trois systèmes de plans porte le nom de *système réticulaire* plus simplement, mais improprement, de *réseau* : un parallélépipède s'appelle la *maille* du réseau, et n'a



ED WALLERANT.

primitive du corps cristallisé, tel que de Haüy.

Les formes cristallines d'un corps ne permettent pas d'en déduire tous les éléments ; c'est-à-dire la valeur des angles et des arêtes. On en déduit l'angle et plus que généralement l'angle et l'on n'est pas forcé de mesurer la longueur des arêtes. On ne peut pas de même de la longueur des arêtes des formes cristallines, non seulement mesurer la longueur des arêtes, mais aussi pas en tirer des nombres entiers. Nous sommes simplement à l'égard des arêtes multipliées par des entiers, ces rapports varient. Il résulte que deux cristaux d'un même corps, ayant les mêmes angles, peuvent avoir des arêtes très différentes. Prenons un exemple pour comprendre ce point : les cristaux d'un corps ont pour forme primitive un cube, ils ont les mêmes angles dièdres, mais les arêtes sont très différentes en ce qui concerne leur longueur. (1), il est vrai, a pu proposer de calculer des longueurs, en se basant sur la comparaison des angles ; mais cette méthode ne donne que les rapports *exacts* de de

Les géomètres ont proposé de ne pas considérer comme isomorphes deux cristaux qui ont seulement les formes cristallines différentes, mais dont les formes primitives sont les mêmes. Il faut donc que les formes primitives aient les mêmes angles dièdres et que l'

---

(1) *Kryst.*, Vol. XXII.

guez des arêtes soient sensiblement égales. Dans les corps, tels que les pyroxènes et le borax, dit-on, les formes primitives ne sont pas égales, les arêtes sont simplement proportionnelles; ces corps ne sont donc pas isomorphes.

Mais cette définition de l'isomorphisme a le grave défaut de n'avoir qu'une portée théorique, puisqu'il nous est impossible de déterminer si les arêtes sont égales ou proportionnelles. D'autre part, il ne faut pas oublier qu'aujourd'hui il faut tenir compte des cristaux liquides, chez lesquels il n'y a pas de formes cristallines, pas de forme primitive et qui cependant peuvent satisfaire aux deux autres conditions de l'isomorphisme.

En se plaçant à un tout autre point de vue, il est facile de montrer que la considération des formes cristallines ne peut toujours mettre en évidence les rapports de parenté existant entre deux corps. On sait aujourd'hui que la structure de la plupart des corps cristallisés est sous la dépendance des conditions de température et de pression; que, si celles-ci viennent à changer, il en résulte souvent un changement de structure et, par suite, un changement de forme primitive et de toutes les propriétés physiques; ces changements se produisent d'ailleurs à une température fixe sous une pression déterminée; autrement dit la plupart des corps sont polymorphes. Or les modifications de la structure ne se produisent naturellement pas dans les différents corps à la même température, sous la même pression; si, dans certaines conditions de température et de pression, deux corps ont des formes cristallines très voisines, il en pourra être tout autrement à une autre température. Considérons, par exemple, les azotates de potassium et de rubidium : à température élevée, ils sont tous les deux rhomboédriques, la forme primitive étant un rhomboèdre voisin de  $107^{\circ}6'$ ; ils sont négatifs et très biréfringents, en un mot ils présentent des formes cristallines très voisines de celles de la calcite et de l'azotate de soude; en outre, ils se mélangent en toutes proportions

er : ils sont donc isomorphes<sup>(1)</sup>. Au température ordinaire, l'azotate de rubidium est rhomboédrique ; mais, la forme primitive étant si différenciée que fort peu d'un cube, les angles sont biréfringents et positifs, tandis que l'azotate de potassium devient quasi-ternaire, fortement biréfringent ; ils ne sont plus isomorphes. Comme on voit, les conditions exigées pour l'isomorphisme ne sont pas les mêmes pour certaines températures et certains sels.

Il n'est pas inutile d'appeler l'attention sur le fait que l'on laisse trop facilement de côté, quand on compare les formes cristallines de deux espèces, le fait que peut parfaitement se faire que les angles soient égaux et que cependant les deux cristaux ne soient pas isomorphes, par ce seul fait que les faces ne sont pas les mêmes. Considérons, par exemple, la modification rhomboédrique de l'azotate de potassium et la modification rhomboédrique positive de l'azotate de rubidium : le paramètre de l'axe vertical est sensiblement les deux tiers du paramètre de l'axe horizontal du second : il en résulte que les angles des faces des deux catégories de cristaux seront, à peu près égaux, mais les faces faisant des angles égaux ne seront pas les mêmes ; les mêmes caractéristiques ni la même signification dans les deux sels<sup>(2)</sup>.

Un exemple à signaler est celui de l'azotate de potassium et de l'azotate de rubidium : les chimistes, considérant ces deux sels comme isomorphes, leur ont attribué des caractéristiques très voisines, ce qui est généralement faux, car les caractéristiques des faces. Or, com-

---

*Bull. Soc. Min.*, t. XXVIII.

*loc. cit.*

*Bull. Soc. Min.*, t. XXVIII.

l'angle des faces  $(110)$  et  $(1\bar{1}0)$  est de  $118^\circ$  environ dans l'azotate de potassium et de  $125^\circ$  à peu près dans l'azotate de thallium, on en concluait que l'angle des faces correspondantes pouvait varier de  $7^\circ$  dans les cristaux isomorphes. En réalité, les deux azotates ne sont nullement isomorphes : l'axe vertical de l'azotate de potassium est un axe quasi-ternaire, comme l'indique la présence de macles dans lesquelles les cristaux sont orientés sensiblement à  $120^\circ$ , tandis que dans l'azotate de thallium l'axe vertical est un quasi-quaternaire : si, en effet, on comprime une lame de cet azotate taillée perpendiculairement à cet axe, on y fait naître facilement quatre systèmes de macles, sensiblement orientées à  $90^\circ$  les unes des autres. En un mot, avant de déclarer que deux corps sont isomorphes, c'est-à-dire que leurs formes cristallines et en particulier leurs formes primitives sont très voisines, il faut discuter très sérieusement la question et faire appel à toutes les propriétés physiques des cristaux.

Passons maintenant à la troisième condition, consistant dans la propriété de se mélanger en proportions variables pour cristalliser. Comme le fait remarquer Mallard, cette propriété suppose que les deux corps sont susceptibles de se vaporiser ensemble, ou de fondre ensemble par fusion ignée, ou de se dissoudre simultanément de façon à pouvoir se mélanger moléculairement : or cette propriété n'a que des rapports lointains et très indirects avec la quasi-identité des formes cristallines. En outre, il est des corps qui présentent la plus grande analogie dans leur composition chimique, leurs caractères cristallographiques, et qui cependant ne peuvent donner naissance à des mélanges isomorphes, par suite de ce fait que, mis en présence, ils éprouvent une double décomposition.

En second lieu, il arrive fréquemment que deux corps n'ayant aucun rapport au point de vue cristallographique, dont les formes primitives sont nettement différentes,

ANT.

is de temp  
mélanger en  
nt le sulfat  
orthorhomb  
ient ramen  
aux sulfates  
e à deux s  
es : les un  
niques, sa  
me des se  
ne l'a mon  
solution  
sulfate de  
x orthorho  
le zinc. Il  
les deux  
ngeant, on  
rphes. Par  
monoclinic  
fer. On es  
t isodimor  
t dimorphe  
ent isomor  
: ce cas, d  
ont connu  
des modif  
olique cepe  
stes raison  
es cristau  
it différent  
rès la défin  
es.  
é de donn  
rait servir  
isque des c

es ne possèdent pas cette propriété dans les corps dont les formes sont différentes.

dans la pratique, c'est presque toujours que l'on s'adresse pour décider si ne sera-t-il pas inutile d'exposer les particularités que peuvent présenter les derniers travaux publiés sur ce sujet. Je résume mes recherches sur les azotates en évidence la complexité des choses à présenter.

Les mélanges cristallisés, il faut tout d'abord séparer les deux corps, et les purifier. On peut les vaporiser ensemble.

On peut aussi les dissoudre dans un même liquide, ou bien les précipiter. La première méthode n'a été employée que rarement et ne saurait nous renseigner sur la composition des cristaux mixtes. La seconde méthode qui est la plus simple, pose une question importante : quelle est la composition des cristaux mixtes qui leur a donné naissance ?

Je me suis étudié la question au point de vue de la solubilité. J'ai distingué trois cas, qui ont été étudiés par Muthmann, Kuntze (2), Scherer, etc. Tous ces auteurs ont déterminé la composition des cristaux au moyen d'une courbe obtenue en mesurant le tant pour cent, en molécules, de l'un des composants contenu dans les cristaux, et sur l'axe des ordonnées, le tant pour cent du même corps contenu dans la solution. La courbe obtenue est une droite, c'est-à-dire la somme des deux composés étant considérée comme égale à 100.

mélanges de phosphate et d'arséniate mono- en prenant pour variable le tant pour cent on obtient une courbe qui s'étend d'une façon puis le point 0 jusqu'au point 100, en restant au-dessus de la bissectrice des axes de coordonnées. Il est bien évident que, si les cristaux et la solution contenaient la même quantité d'arséniate, la courbe coïnciderait avec cette droite; comme elle est au-dessous, il résulte que les cristaux renferment une quantité d'arséniate inférieure à celle des dissolutions mères. Si donc les cristaux s'accroissent d'une façon continue, leur composition variera du centre à la périphérie, ils s'enrichiront en arséniate.

Mélanges de perchlorate et de permanganate en prenant pour variable le tant pour cent de perchlorate, on obtient une courbe qui monte très rapidement, puis devient horizontale et coupe la bissectrice des axes aux coordonnées pour une proportion de 88 parties de perchlorate pour 100 de permanganate, et passe au-dessous de cette droite. Donc les premiers cristaux renferment une quantité de permanganate notablement inférieure à celle des dissolutions mères; la composition des deux phases est la même. Quand la proportion de permanganate est de 88 pour 100, les cristaux renferment plus de permanganate que la solution.

Dans le troisième cas, les sels ne cristallisent ensemble dans certaines limites, il y a une lacune au milieu des courbes. Tel est le cas des mélanges du chlorure d'ammonium et du chlorure d'ammonium. La courbe obtenue en prenant pour variable le chlorure d'ammonium se compose de deux parties. Tant que la quantité de chlorure d'ammonium reste inférieure à 100 dans la solution, la quantité de ce sel augmente d'une façon continue tout en restant notablement au-dessous de la bissectrice des axes de coordonnées. Quand la quantité de chlorure d'ammonium est de 100, la courbe se relève et passe au-dessus de la bissectrice des axes.

de coordonnées. Puis, quand la proportion de cl d'ammonium dépasse 73 pour 100, la quantité sel contenue dans les cristaux saute brusquement pour 100 et augmente ensuite progressivement en supérieure à celle de la solution.

Tels sont les trois cas dont Bakhuis-Roozeboom amené à reconnaître l'existence par des considérations d'ordre théorique; mais, comme on le voit, il ne coïncident que les mélanges isomorphes et non les mélanges non isomorphes qui donneraient naissance à des cas beaucoup plus compliqués, que nous ne décrirons pas maintenant car nous allons les retrouver dans la seconde méthode. Les cas précédents suffisent à montrer que les rapports de composition entre les cristaux mixtes et la solution sont beaucoup plus compliqués qu'on ne le pense habituellement.

En se basant sur la considération de la fonction de Gibbs, M. Bakhuis-Roozeboom (1) a recherché les différents cas qui peuvent se présenter quand on fait varier ensemble des substances susceptibles de se mélanger et de cristalliser par refroidissement. Mais, par suite de son ignorance complète sur la fonction  $\zeta$ , cette théorie a échappé plusieurs cas dont l'existence nous est connue par l'étude des azotates alcalins. Nous passerons donc maintenant à l'examen de ces derniers.

Les azotates alcalins, azotate d'ammonium, azotate de potassium, azotate de rubidium, azotate de cæsium, azotate de thallium, ont été considérés jusqu'ici comme isomorphes à la suite de Rammelsberg, qui, admettant l'isomorphisme, *a priori*, comme une conséquence de la loi de Mitscherlich, a multiplié les paramètres par des nombres entiers convenablement choisis de façon qu'ils soient sensiblement égaux. Or, du travail que nous publions (2), il résulte que, à la température ordinaire,

(1) *Zeits. f. phys. Chemie*, Vol. XXX.

(2) WALLERANT, *Bull. de la Soc. de Minér.*, Vol. XXVIII.



FRED WALLERANT.

idium et de cæsium sont seuls isomorphes; mais, comme polymorphes, il en résulte que, pour deux d'entre eux, on peut trouver une température à laquelle ils sont réellement isomorphes. Voici les formes primitives des azotates à différentes températures :

Ammonium, la forme primitive est quadratique au-dessous de  $-16^{\circ}$ , orthorhombique négative de  $-16^{\circ}$  à  $32^{\circ}$ , monoclinique positive de  $32^{\circ}$  à  $125^{\circ}$ , quadratique positive de  $125^{\circ}$  à  $125^{\circ}$  et cubique au-dessus de  $125^{\circ}$ .

Potassium, elle est orthorhombique négative au-dessous de  $126^{\circ}$  et rhomboédrique positive au-dessus.

Rubidium, elle est rhomboédrique positive au-dessous de  $161^{\circ}$ , cubique de  $161^{\circ}$  à  $219^{\circ}$  et rhomboédrique positive au-dessus de  $219^{\circ}$ .

Cæsium, elle est rhomboédrique positive au-dessous de  $15^{\circ}$  et cubique au-dessus.

Thallium, elle est orthorhombique négative au-dessous de  $80^{\circ}$ , rhomboédrique positive de  $80^{\circ}$  à  $125^{\circ}$  et cubique au-dessus de  $125^{\circ}$ .

Il y a de rapprochement entre les formes positives et les négatives; on ne peut les considérer comme isomorphes, car les premières sont positives et les secondes négatives; on ne peut l'indiquer que leur faible biréfringence, mais par leurs angles et par leur forte biréfringence, ils se rapprochent tout à fait de la calcite et de l'aragonite.

On ne peut pas se mélanger pour cristalliser et les azotates eux-mêmes polymorphes, leur forme change avec la température. Aussi ces azotates ne peuvent pas d'obtenir tous les types de séries de polymorphisme; on va s'en rendre compte par l'exemple de trois azotates pris deux à deux.

1. mélanges des sels de cæsium et de thallium. Ces mélanges cristallisent en toutes proportions pour cristalliser au-dessus de  $145^{\circ}$ , les cristaux mixtes sont cubiques dans toutes les proportions; la température de cristallisation cubique se transforme en cristaux rhomboédriques positifs, mais la température de transformation avec la proportion de chacun des sels : Pour le cæsium pur, elle tombe à  $105^{\circ}$  pour le thallium pur, et pour une quantité égale de chacun des deux sels à  $125^{\circ}$  pour le sel de thallium. A leur température de cristallisation rhomboédrique, s'ils renferment une quantité de thallium supérieure à 85 pour 100, ils cristallisent, quand la température baisse, en cristaux rhomboédriques positifs, isomorphes du sel de thallium.

2. On vient d'être dit, si l'on fait cristalliser les mélanges à température fixe, en toutes proportions, on obtient une série de cristaux mixtes, qui variera avec la proportion : c'est ainsi qu'au-dessus de  $145^{\circ}$ , on obtient des cristaux cubiques, entre  $80^{\circ}$  et  $145^{\circ}$  des cristaux rhomboédriques, et au-dessous de  $80^{\circ}$  des cristaux rhomboédriques négatifs. Ces corps ne seront plus isomorphes mais leurs mélanges constitueront deux séries, l'une orthorhombique et l'autre rhomboédrique.

3. Maintenant les mélanges d'azotate d'ammonium et de thallium. Au-dessus de  $125^{\circ}$ , ils cristallisent en toutes proportions pour cristalliser en cristaux cubiques, qui, par refroidissement, se transforment en cristaux rhomboédriques positifs, suivant la proportion des corps. Si la quantité de  $\text{AmAzO}^3$  est de 100 en poids, les cristaux cubiques se transforment en cristaux rhomboédriques positifs, isomorphes des cristaux du sel de thallium. Si la quantité de  $\text{AmAzO}^3$  est de 100, il y a une lacune

les cristaux cubiques se décom-  
cristaux, les uns rhomboédriques,  
t les autres quadratiques, renfer-  
mAzO<sup>3</sup>; la proportion des deux  
; avec la quantité de Am Az O<sup>3</sup>, de

100, il ne reste que des cristaux  
ont isomorphes de la modification  
d'ammonium pur, stable entre  
s mélanges ils sont stables à toutes  
que la proportion de AmAzO<sup>3</sup>  
; pour les quantités supérieures,  
essivement en cristaux monocli-  
niques, comme l'azotate d'ammo-  
ces deux azotates, isomorphes à  
ont plus qu'isopolymorphes au-  
istaux mixtes se répartissent en  
: la première, isomorphe du  
r une lacune de la série quadra-  
ont constitués par le mélange de  
ratiques dont aucune n'est stable  
re; puis, en continuité de com-  
cédente, vient une série de cris-  
e des modifications de AmAzO<sup>3</sup>.

les exemples, mais les deux cas  
uffisent pour établir les différents  
ages cristallisés, et l'on trouvera  
a question dans le *Bulletin de la*  
; Volume XXVIII.

ces mélanges, il est une cause  
er, résultant de la formation de  
e les autres et qu'il est impossible  
inaisons, qui autrement dit éta-  
ssage entre la combinaison et le

établi de la façon suivante : dans  
mélanges, les propriétés physiques

varient d'une façon continue avec la composition en étudiant la tension de dissociation et la température de décomposition sous pression constante des mélanges cristallisés de sulfate de zinc et de sulfate de magnésium hydratés, M. Hollmann <sup>(1)</sup> a constaté une discontinuité très nette dans les deux cas, pour les cristaux fermant les uns un équivalent de chacun des corps et les autres deux équivalents de sulfate de magnésium par un équivalent de sulfate de zinc. Il est arrivé à des conclusions de même nature pour les mélanges d'aluns. Or la présence de discontinuités dans la variation des données physiques, tension de dissociation et température de décomposition, ne paraît laisser aucun doute sur l'existence de ces associations, qui doivent être considérées comme des combinaisons et non des mélanges. On comprend la formation de ces composés, lors de la cristallisation, peut troubler les conclusions que l'on aura à tirer de l'analyse chimique des cristaux obtenus.

Tout d'abord, les deux corps peuvent avoir des formes cristallines voisines, et donner naissance à une série ininterrompue de mélanges également isomorphes des deux corps. Les formes cristallines et, en conséquence, toutes les propriétés physiques varient d'une façon continue depuis l'un des corps jusqu'à l'autre; c'est le cas des sulfates de zinc et de magnésie étudiés avec tant de soin par M. Dufet <sup>(2)</sup>. Dans ce cas, il faut bien admettre que les particules complexes des deux corps renferment le même nombre de molécules et qu'elles sont représentées peu près de même, puisque, par la substitution progressive des molécules de l'un des corps à celles de l'autre, on passe de l'un des édifices cristallins à l'autre.

Dans un second cas, les deux corps sont encore isomorphes, dans le sens strict du mot, mais la se-

(<sup>1</sup>) HOLLMANN, *Zeitsch. f. phys. Chemie*, Vol. XXXVII,

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. de Min.*, Vol. XII.

ils sont encore isomorphes avec les deux corps, la lacune; c'est-à-dire que, si l'on fait cristalliser une solution comprenant les deux corps dans des proportions comprises entre certaines limites, il ne se forment pas des agrégats granuleux et non des cristaux. On peut citer les phosphates de potasse et de soude aqueux d'après Retgers : quand la proportion de potasse est supérieure à 25 pour 100, il ne se forment pas de cristaux discernables. Les limites de la lacune varient avec les conditions de température et de pression, et il est fort probable que sous certaines conditions cette lacune disparaît complètement, mais il n'est pas à l'heure que jusqu'ici on ne peut citer aucun exemple de la disparition de cette nature. En outre, la composition d'un corps cristallin parfaitement résulter des conditions dans lesquelles la cristallisation s'est effectuée; et ses limites de stabilité variant que la cristallisation a lieu par fusion ou par dissolution. Dans ce cas comme dans le cas général, les propriétés physiques varieront continuellement avec la composition et, si celle-ci est exprimée par une abscisse et la constante physique pour obtenir la courbe, on obtiendra deux fragments d'une même courbe, l'un d'une même droite par exemple.

Dans le troisième cas la lacune précédente sera occupée par un corps ayant une forme primitive différente. Tel est le cas des azotates de cæsium et de thallium. Si on les cristallise entre  $105^{\circ}$  et  $125^{\circ}$ , on obtient deux séries de cristaux rhomboédriques quasi-cubiques, séparées par une lacune qui occupent des cristaux cubiques. A mesure que la température se rapproche de  $105^{\circ}$ , les deux limites de la lacune se rapprochent et entre  $105^{\circ}$  et  $80^{\circ}$  on n'a plus qu'une série continue de cristaux rhomboédriques. Comme on l'a déjà expliqué précédemment, ces particularités du polymorphisme des cristaux mixtes, qui sont caractéristiques à haute température et deviennent rhomboédriques au refroidissement. Mais la température de

transformation varie avec la composition des cristaux et présente une valeur minimum de  $105^{\circ}$ . Comme précédemment, les variations des constantes physiques des cristaux rhomboédriques seront représentées par deux fragments de courbes tant que la température sera supérieure à  $105^{\circ}$ .

Jusqu'ici nous avons supposé que les deux corps présenteraient des formes cristallines très voisines, sans préciser qu'elles dussent appartenir au même système, et, en effet, il est bien établi aujourd'hui que deux corps peuvent être isomorphes sans remplir cette condition; c'est ainsi que M. Herbette a montré que le tartrate de potassium monoclinique et le tartrate de thallium orthorhombique se mélangeaient en toutes proportions pour donner une série continue qui passait de la forme orthorhombique à la modification monoclinique. De même M. Wyruboff a établi que les mélanges de sulfate de soude et de potasse obtenus par fusion donnaient une série continue allant de l'une des formes à l'autre en passant par une forme uniaxe, pour la proportion de trois équivalents de sulfate de potasse pour un équivalent de sulfate de soude.

Dans les cas précédents, en partant successivement de l'un des corps, auquel on ajoute des quantités de plus en plus grandes de l'autre, on obtient deux séries de mélanges, qui convergent l'une vers l'autre, soit qu'elles se rejoignent, soit qu'elles soient séparées par une lacune.

Mais si les corps, au lieu d'être isomorphes, sont isopolymorphes, quand on part successivement de chacun des corps, on obtient deux séries de mélanges qui ne convergent pas l'une vers l'autre : dans chaque série, il y a continuité entre les différents mélanges, mais il y a discontinuité entre les deux séries, tout au moins au point de vue physique.

Tout d'abord, comme dans le cas précédent, il peut y avoir une lacune entre les deux séries.

LLERANT.

a pas de lacune et, à un même modification que l'un ange isomorphe de l'autre us de 80°, dans les mélanges allium (1), quand ce dernier tes sont orthorhombiques, iques quand l'azotate de cæ- / a discontinuité au point de , il y a continuité au point de

lents, les cristaux mixtes ré- modification stable avec une eut parfaitement se faire que s quand elles sont prises iso- ar le mélange.

ristalliser à une température ate de rubidium et d'azotate , suivant les proportions, des ; de l'azotate d'ammonium, s, ou bien des cristaux rhom- azotate de rubidium, et entre orphes de l'azotate de thal- composition, il n'y a aucune séries. Il est particulièrement s deux azotates de rubidium ni l'un ni l'autre isomorphes nent des cristaux mixtes qui

cas, il pourra y avoir trois mme dans le cas précédent; urra se présenter entre deux our les cristaux mixtes d'azo-

tate d'ammonium et d'azotate de thallium : à la série des cristaux mixtes isomorphes de l'azotate d'ammonium <sup>(1)</sup> fait suite une série de cristaux mixtes quadratiques, et cette série est séparée par une lacune de la série des cristaux mixtes isomorphes de l'azotate de thallium. Comme variété de ce cas, il peut se faire que la lacune, au lieu d'être entre deux séries, se trouve au milieu de l'une des séries, ou bien encore qu'il y ait deux lacunes entre les séries prises deux à deux.

De ces faits semblent résulter que, dans les corps isomorphes, les particules complexes ne renferment pas le même nombre de molécules, ou bien encore qu'elles sont réparties de telle façon qu'il ne puisse y avoir passage graduel d'une disposition à l'autre.

En résumé, de l'exposé que nous venons de faire de la question, il résulte que, si, très fréquemment, les trois propriétés contenues dans la définition de Mitscherlich se trouvent associées dans les mêmes corps, il n'en est pas moins vrai que l'on ne peut, d'une façon absolue, de la présence de deux de ces propriétés, en conclure l'existence de la troisième : si, par exemple, les cristaux ont des formes cristallines très voisines et peuvent se mélanger pour cristalliser, il n'en résulte nullement que ces deux corps sont analogues au point de vue chimique, il n'en résulte même pas qu'ils aient la même fonction chimique. Si deux corps sont analogues au point de vue chimique, et s'ils peuvent se mélanger pour cristalliser, il n'en résulte pas que leurs formes cristallines soient voisines. Enfin, s'ils sont analogues au point de vue chimique, et s'ils ont des formes cristallines voisines, il n'en résulte pas qu'ils doivent forcément se mélanger pour cristalliser.

On conçoit par cela même combien il doit être difficile de donner une bonne définition de l'isomorphisme, et, en réalité, il n'est pas possible de donner une définition

---

(<sup>1</sup>) WALLERANT, *Bul. Soc. Min.*, t. XXVIII.



#### L'ISOMORPHISME, ETC.

Par la nature même du sujet, soit, établira parmi les corps côté de corps rentrant dans d'autres n'y rentrant pas, premiers par l'ensemble de l'isomorphisme est l'expression au point de vue chimique; or, cette parenté a moins marquée, plus ou moins caractères chimiques, soit si donc on veut faire une chose soit-il, cette coupure on de corps, que l'on serait tant à un autre point de vue. telle que la définit Mitscherlich d'isodimorphisme, n'en présente l'intérêt, surtout si l'on en a, puisqu'elle paraît correspondre à un plus élevé. Cette définition, avant de décider que deux corps de cette définition, ils de-vent approfondie; de ce que ne sont réalisées, il n'en faut pas que la troisième l'est également. Importance, non seulement au point de vue encore au point de vue pratique, on emploie fréquemment en admettant, le plus souvent purifier ne se mélange pas avec les corps contenus dans la solution ce qui a été dit précédemment objet d'un examen attentif, pas la même fonction chimique dans le même édifice cris-

---

RECHERCHES SUR LA VITELLINE;

PAR M. L. HUGOUNENQ.

---

Les nouvelles méthodes imaginées ces derniers t pour isoler les produits provenant de l'hydrolyse des stances albuminoïdes ont ouvert la voie à des reche fécondes. Grâce à ces méthodes, ce n'est plus pa caractères empiriques qu'on distingue aujourd'hui albumines, mais bien par la nature et la proportio composés qui prennent naissance au cours de leur d blement sous l'influence des acides dilués et bouil

Sans doute, une fraction importante de la mol échappe ainsi à un clivage régulier et subit une dé position profonde. Néanmoins, la masse des corps tallisables qu'on peut isoler et caractériser suffit à é entre les diverses classes de matières albuminoïde différences susceptibles de servir à une classific rationnelle.

Dans cette voie, j'ai poursuivi quelques recherche choisissant de préférence les albumines de l'œuf, d' parce qu'on peut se procurer en abondance des d'oiseaux ou de poissons, ensuite parce que tout c touche à l'œuf est de première importance, enfin que l'étude comparative des albumines de l'œuf celles du sperme dans la même espèce, aussi bien qu les albumines des œufs d'espèces différentes peut quelque intérêt. J'ai suivi, pour détruire la vitelli isoler les produits qui en dérivent, les procédés d par Kossel et Kutscher (<sup>1</sup>), pour la séparation des a diaminés et à ces procédés j'ai combiné, avec que

---

(<sup>1</sup>) KOSSEL et KUTSCHER, *Beiträge zur Kenntniss der Eiweiss.* (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. XXXI, p. 163)

la technique indiquée par Fischer (1) pour isoler les monamides. Ces méthodes, employées dans certains laboratoires allemands, sont très précises : aussi ne sera-t-on pas surpris de voir que ce mémoire des développements dont nous nous occupons pourront faire leur profit.

Je n'ai pas la prétention d'avoir épuisé la question difficile et, dans la longue série d'opérations que j'ai suivies, je n'ai certainement pas évité quelques-unes étaient inévitables : j'ai donc oublié sous réserve des résultats quantitatifs, mais je ne dissimule pas que plusieurs sont si

# I.

La matière a été préparée en faisant durcir dans l'eau des œufs de poule frais. Le jaune est séparé à plusieurs reprises à l'aide d'un agitateur à bord avec de l'éther de pétrole, puis lavé à l'eau jusqu'à ce que l'évaporation d'eau abandonne plus de corps gras. On traite ensuite avec l'alcool. On obtient une matière un peu élastique, légèrement jaunâtre, qui ne se libère qu'à l'aide d'une digestion artificielle de l'albumine. La présence en outre, une petite quantité d'hémoglobine, sa présence ne trouble pas sensiblement

l'opération sur un poids de matière plus faible nous a donné 475<sup>g</sup> de vitelline. À la recherche des diamines précipitables par le phosphotungstique, le résultat de la précipitation destiné à l'étude des acides monoaminés n'a pas été réactif.

---

(1) *Ueber die Hydrolyse des Caseins durch*  
*physiol. Chem.*, 1901, t. XXXIII, p. 151).

## II. — ACIDES DIAMINÉS.

On attaque 475<sup>g</sup> de vitelline par trois fois son poids d'acide sulfurique (1<sup>kg</sup>, 425) dilué au préalable de 2<sup>vol</sup> d'eau. On ajoute <sup>(1)</sup> 50<sup>g</sup> de NaCl et chauffe 24 heures au réfrigérant ascendant. Le mélange noircit peu à peu en dégageant de l'acide sulfhydrique et des produits organiques sulfurés.

1<sup>o</sup> *Ammoniaque*. — Le liquide goudronneux noir abandonne par refroidissement de longues aiguilles de sulfate d'ammoniaque. Pour doser cet alcali, on prélève une partie aliquote du liquide : on chasse l'ammoniaque par la magnésie et l'on titre l'ammoniaque ainsi libérée.

Les 475<sup>g</sup> de vitelline ont donné 5<sup>g</sup>, 593 d'AzH<sup>3</sup>, soit 1,17 pour 100.

2<sup>o</sup> *Séparation des diamines*. — Le liquide noir est dilué à 10<sup>1</sup> : la majeure partie de l'acide sulfurique est précipitée par la baryte. Dans la liqueur restée acide et filtrée on ajoute une solution concentrée d'acide phosphotungstique jusqu'à cessation de précipité. Après 20 heures de repos, on sépare le précipité qui renferme à l'état de phosphotungstates les diamines (arginine, histidine, lysine) tandis que les acides monoamidés sont restés en solution (leucine, tyrosine, acides glutamique, aspartique, etc.).

Le précipité de phosphotungstates, lavé à l'eau chargée de quelques centièmes d'acides sulfurique et phosphotungstique, est décomposé à froid par un excès de baryte hydratée. Après filtration, on obtient un liquide qui tient en dissolution les diamines avec un excès de baryte; on le débarrasse de cette base par l'acide carbonique, on l'acidule par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> et l'on chauffe à 80°, après avoir

---

<sup>(1)</sup> HART, *Ueber die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte der Eiweisskörper* (Zeitsch. f. physiol. Chem., t. XXXIII, p. 347).

. HUGOUNENQ.

On a 3<sup>l</sup> de liquide pour  
On introduit alors par petites  
équemment du sulfate d'argen  
une goutte de liquide donne  
ryte, non pas un précipité b  
e brun d'oxyde d'argent. On l  
par un léger excès de baryte  
rompt. Le précipité, resté s  
à l'eau bouillante, contient l'  
s le liquide la lysine est restée  
*idine*. — Ce précipité est bro  
d'acide sulfurique, on s'assu  
, sans filtrer, on sépare l'a  
bouillir. Le liquide est neut  
onné de nitrate de baryte ju

On concentre de façon à av  
l'albumine environ : on ajoute  
d'argent à 15 pour 100 jusqu  
de donne avec une goutte d'es  
me. A ce liquide exactement  
ajoute goutte à goutte et avec  
ryte; de temps en temps, on  
qui se forme, on décante  
air surnageant et on les additi  
d'argent ammoniacal. Si l'or  
facilement soluble dans un  
ue l'histidine n'est pas entière  
nue les additions d'eau de ba  
on s'arrête, l'histidine est préci  
entique qu'on recueille, lave  
u sulfurique et décompose par  
sulfure d'argent, on fait bou  
le à un volume exactement m  
quide, colorés légèrement en j  
marie au contact de 15<sup>s</sup> d'oxy  
iné. Après évaporation à siccit

recueille sans en perdre cet oxyde de cuivre et y l'azote par le procédé de Dumas.

Pour ces 10<sup>cm</sup> on a obtenu  $V = 37^{\text{cm}}, 6$ ,  $t = H_0 - f = 713,14$ , soit 0<sup>g</sup>,040856 d'azote, correspo à 10<sup>g</sup>,63 d'histidine  $C^6H^9Az^3O^2$  pour les 475<sup>g</sup> de vit détruite, soit 2,23 d'histidine pour 100 d'albumine.

On peut, du reste, comme nous l'avons fait, ex cette histidine en nature. Reprenons les 500<sup>cm</sup> de li et traitons-les par un léger excès d'acide sulfur après filtration, on enlève l'acide sulfurique par la l et l'excès de baryte par l'acide carbonique. Par c ration, on obtient une masse jaune, quelquefois e line, plus souvent à l'état gommeux. On la traite p solution à 15 pour 100 d'azotate d'argent, légèr acidulée par une goutte d'acide nitrique.

Il se produit alors un précipité blanc volumineu et une liqueur (L) qui contient l'histidine.

A cette liqueur on ajoute avec précaution de l'a d'argent ammoniacal pour précipiter l'histidine. Ce pité est recueilli et décomposé par HCl en évita excès; l'histidine est alors à l'état de chlorhydrate so Pour la purifier, on la précipite par le sulfate mercur après 24 heures de repos, la combinaison mercuriq séparée, lavée, mise en suspension dans l'eau et d posée par H<sup>2</sup>S. Filtration, ébullition suivies de l' nation de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par la baryte et de l'élimination baryte par l'acide carbonique. On filtre, évapore à reprend par l'eau. Après une dernière filtration, on d de l'acide chlorhydrique et évapore lentement dans l sec. On obtient de magnifiques prismes losangiqu bi-chlorhydrate d'histidine  $C^6H^9Az^3O^2.2HCl$ .

Quant au précipité (P) on l'a lavé et décompos l'acide chlorhydrique. On évapore à sec, repren l'eau et précipite par une solution alcoolique d picrique. Une huile se dépose, qui, après quelques

BOUNENQ.

1 prismes jaunes volumineux :  
5° dont nous n'avons pas fait  
petite quantité de matière dont  
ique la présence dans ces pro-  
onnue, mais en proportion très  
nes pour les 475<sup>g</sup> de vitelline).  
e paragraphe, nous avons sé-  
e par précipitation fractionnée  
at ammoniacal. Après sépara-  
ent une eau mère où est restée  
ernière base à l'état d'arginine  
u liquide à l'aide de la baryte  
composé insoluble qu'on lave  
miner toute trace de nitrate : on  
eau chargée d'acide sulfurique  
Après filtration, on fait bouillir  
50<sup>cm³</sup>, exactement mesurés.  
idine on en prélève une partie  
ore à sec sur 15<sup>g</sup> d'oxyde de  
cet oxyde de cuivre recueilli

$\% - f = 718,53$ , ce qui donne  
ur les 250<sup>cm³</sup> représentant 475<sup>g</sup>  
ne  $C^6H^{14}Az^1O^2$ .

ni 0,91 pour 100, en chiffres  
oids d'arginine.

contenue dans les 250<sup>cm³</sup> de  
doser. Ce liquide a été addi-  
ipiter la totalité de l'acide sul-  
né la baryte par  $CO^2$ . Par éva-  
un résidu qu'on reprend par  
: noir de sang et qu'on évapore  
arie. On renouvelle l'opération  
oit parfaitement incolore : on  
dans le vide sous une cloche

contenant de l'acide sulfurique et de la potasse caustique pour s'emparer de  $\text{CO}^2$  fixé sur l'arginine. On obtient un sirop qui se prend peu à peu en une masse solide transparente et, après plusieurs semaines, quand l'arginine a perdu son acide carbonique, le fond de la capsule est tapissé par une substance opaque, porcelanée, d'un blanc éclatant. C'est l'arginine libre  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^1\text{O}^2$ .

Je préfère obtenir l'arginine à cet état qu'à l'état de nitrate ou de combinaison double avec l'azotate de cuivre. On n'a pas besoin de la régénérer, ce qui est toujours long, pour la faire servir à des recherches.

4° *Lysine*. — A la fin du paragraphe 2° (séparation des diamines) nous avons vu que, grâce au sulfate d'argent et à la baryte, on pouvait séparer sous forme de combinaisons argentiques l'arginine et l'histidine. La lysine reste dans l'eau mère et les eaux de lavage saturées de baryte.

Ces eaux mères sursaturées par un léger excès d'acide sulfurique sont débarrassées de l'argent en excès par  $\text{H}^2\text{S}$ . Après filtration et expulsion d' $\text{H}^2\text{S}$ , on précipite la lysine par l'acide phosphotungstique. Le précipité blanc qui se forme, lavé à l'eau chargée d'acides sulfurique et phosphotungstique, est décomposé par un excès de baryte; la baryte est éliminée à son tour par l'acide carbonique. On fait bouillir, filtre, évapore, reprend par l'eau, évapore une seconde fois et renouvelle l'opération si on le juge utile. On obtient une masse colorée en jaune, semi-pâteuse, semi-cristallisée. On la dilue dans un peu d'alcool et la traite avec précaution par une solution alcoolique saturée d'acide picrique en évitant un excès de réactif qui redissoudrait le picrate formé.

On voit se déposer aussitôt une combinaison jaune cristalline qui, purifiée par une ou deux cristallisations, dans l'eau bouillante, donne de belles aiguilles jaune d'or qu'on pèse après dessiccation.

Les 475<sup>g</sup> de vitelline ont donné, et toutes corrections faites de la solubilité du sel (0,54 pour 100) : 14<sup>g</sup>,92 de



MUNENQ.



2.

8 MONOAMINÉS.

1. 3<sup>es</sup> d'acide sulfurique dilués est maintenue 16 heures au es avoir éliminé la majeure par la baryte, on enlève les tungstique et dans la liqueur photungstique par la baryte. et éliminé par l'acide carbonation exacte à l'aide de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ .  
- Par évaporation du liquide

tyrosine et de leucine, d'où ar fractionnement. On a re- lles aiguilles soyeuses parfai-



46<sup>es</sup>) de leucine; mais cette nte en écailles opaques, pre- i pouvoir rotatoire est infé- ns l'acide chlorhydrique à  $\frac{1}{76}$  m, a une déviation  $\alpha = 0^{\circ}44'$ , elle se sublime en se décom- au lieu de  $280^{\circ}$ ; enfin elle te au lieu de 10,68 pour 100. ation cette matière, on ob- de leucine, de fines aiguilles imide  $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az O}$  et qui, re- nné 12,40 pour 100 d'azote; rait 12,38.  
pure à une série de cristalli-

sations et on analyse les dépôts successifs en les transformant en sel d'argent dont on dose le métal par calcination au creuset de platine.

Cette méthode, rapide et précise, a l'avantage de mettre en évidence des différences que le dosage de l'azote ne décèlerait qu'imparfaitement; ainsi, entre la leucine (10,68 pour 100 d'azote) et l'acide aminovalérique (11,96 pour 100), la différence n'est que de 1,28 pour 100, tandis que la teneur en argent du leucinate et de l'aminovalérate argentiques atteint près de 3 pour 100 (48,2-45,3).

La préparation des sels d'argent est très simple: les acides amidés sont dissous dans l'eau tiède et additionnés d'un léger excès de nitrate d'argent; on ajoute avec précaution de l'eau de baryte jusqu'à ce que le précipité qui se forme ait une tendance à se colorer en jaune brun persistant après agitation et il vaut mieux s'arrêter un peu avant, quand le précipité est parfaitement blanc. Le sel argentique, recueilli sur un filtre, est lavé, desséché et analysé.

En faisant cristalliser la leucine impure, nous avons obtenu, à la suite des fractionnements:

A. Des dépôts formés d'écailles blanches, brillantes, nacrées, présentant tous les caractères de la leucine pure, sans aiguilles de leucinimide.

Poids de la matière : 0<sup>g</sup>,4594; Ag métall. : 0,2090.

|          | Trouvé | Calculé<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> AzO <sup>2</sup> Ag. |
|----------|--------|---------------------------------------------------------------------|
| Ag. .... | 45,4   | 45,3                                                                |

C'est bien la leucine C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>AzO<sup>2</sup>.

B. Une série de dépôts formés d'écailles blanches, brillantes, contenant cependant de l'acide aminovalérique C<sup>5</sup>H<sup>11</sup>AzO<sup>2</sup>, mêlé à la leucine, comme l'indique l'analyse des sels d'argent:

|                         |                       |                   |                      |
|-------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|
| I. Poids de matière :   | 0 <sup>g</sup> ,3050; | Ag métall :       | 0 <sup>g</sup> ,1400 |
| II.   "               " | 0,2078;               | "               " | 0,0964               |
| III.  "               " | 0,1266;               | "               " | 0,0598               |

L. HUGOUNENQ.

| Trouvé. |      | Calculé pour        |                     |
|---------|------|---------------------|---------------------|
| II.     | III. | $C^5H^{12}AzO^2Ag.$ | $C^5H^{16}AzO^2Ag.$ |
| 46,4    | 47,2 | 45,3                | 48,2                |

Des eaux mères on retire un corps d'aspect (environ 3<sup>g</sup>) formé de petites sphères cristallisées, offrant les caractères de l'acide leucique. On a analysé le sel d'argent :

Leucine : 0<sup>g</sup>,6958; Ag métall. : 0,3324.

|       | Trouvé. | Calculé<br>pour $C^5H^{16}AzO^2Ag.$ |
|-------|---------|-------------------------------------|
| ..... | 47,77   | 48,2                                |

Le premier dépôt de leucine contenait un tiers de tyrosine et de l'acide aminovalérique.

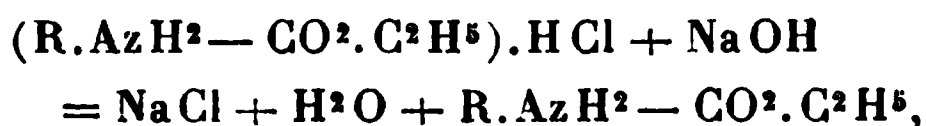
*Leucine.* — En poursuivant l'évaporation jusqu'à ce qu'on a séparé la leucine, la tyrosine et l'acide aminovalérique, on obtient une sorte de résine, la couleur et l'odeur sont celles de la leucine concentrée de colle-forte. À cet état, elle ne cristallise pas. On le refroidit à  $-5^{\circ}$  et le précipite avec HCl bien sec. Après huit jours de repos à  $-8^{\circ}$ , on n'observe qu'un dépôt cristallin; mais, si l'on ajoute 2 volumes d'alcool froid, les cristaux augmentent beaucoup. On les essore, les lave à l'alcool absolu, les dissout dans l'eau par le noir de bœuf, filtre et précipite de nouveau sursaturée à  $-5^{\circ}$  par l'alcool. Belles aiguilles prismatiques, fusibles à  $172^{\circ}$  (le chlorhydrate de leucine fond à  $173^{\circ}$ ). On a dosé le chlore de

Leucine : 0<sup>g</sup>,4150; AgCl : 0,3234.

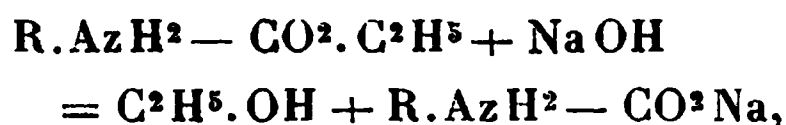
|       | Trouvé. | Calculé<br>pour $C^5H^9AzO^4.HCl.$ |
|-------|---------|------------------------------------|
| ..... | 19,26   | 19,34                              |

C'est donc bien le chlorhydrate de l'acide glutamique  $C^5H^9AzO^4$ , comme l'a confirmé d'ailleurs l'examen cristallographique.

3° *Autres acides monoaminés.* — Le liquide alcoolique d'où le chlorhydrate de l'acide glutamique s'est séparé a été débarrassé d'alcool par distillation sous pression réduite. On obtient un liquide sirupeux qu'on mélange à 2 volumes d'alcool absolu et qu'on sature d'HCl gazeux sec, en suivant exactement la technique de Fischer (<sup>1</sup>), c'est-à-dire d'abord à froid, puis, à la fin, en chauffant légèrement au bain-marie. Le produit est distillé dans le vide, le résidu additionné de 2 volumes d'alcool absolu et saturé de HCl dans les mêmes conditions; seconde distillation sous pression réduite; saturation par HCl du résidu dissous dans 2 volumes d'alcool absolu. Enfin, troisième et dernière distillation dans le vide. Cette triple opération a pour but d'éthérifier les acides amidés en les transformant en chlorhydrates d'éthers éthyliques  $(R.AzH^2 - CO^2.C^2H^5).HCl$ , en augmentant le rendement. Le produit de la dernière distillation est un sirop très acide qu'on sature à  $-5^{\circ}$  avec une lessive de soude aussi concentrée que possible versée par petites fractions, en évitant que la température s'élève au-dessus de  $-2^{\circ}$ , de façon à décomposer les chlorhydrates d'éthers, sans cependant saponifier ces derniers. Ce qu'il faut obtenir, en effet, c'est



en évitant la réaction




---

(<sup>1</sup>) EMIL FISCHER, *Ueber die Hydrolyse des Caseins durch Salzsäure* (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. XXXIII, 1901, p. 153).

L. HUGOUNENQ.

Le bénéfice des opérations précédentes, les acides amidés étant solubles dans

l'alcool, la saponification est achevée, on ajoute à la solution sursaturée de carbonate de potasse et on agite avec de l'éther anhydre. L'éther alcalin est additionné d'abord d'une solution de soude, puis de carbonate de potasse on ajoute une bouillie pâteuse qu'on épuise avec de l'éther anhydre. Les diverses fractions sont réunies, filtrées, agitées quelques minutes avec du carbonate de potasse sec, filtrées à nouveau pendant 12 heures au contact du carbonate de potasse anhydre qui les déshydrate. On filtre et on fait la distillation. Il reste une huile jaune pâle et qui exhale une odeur pyridique et un peu de tabac. C'est une huile formée des monoamidés  $R.AzH^2 - CO^2.C^3H^3$  sous 1<sup>cm</sup> de mercure. On réalise ainsi les distillations.

|                    |                 |
|--------------------|-----------------|
| 30° et 60° .....   | 12 <sup>g</sup> |
| 60° et 120° .....  | 127             |
| 120° et 150° ..... | 28              |
| 150° et 180° ..... | 38              |
| 180° et 200° ..... | 15              |
| 200° et 220° ..... | »               |

La partie est restée dans le tube du réfrigérant, l'un liquide visqueux qu'on a enlevé à

il reste un produit pâteux noir qui a été isolé et que nous désignerons par G.

La plus considérable (127<sup>g</sup>), a été fractionnée et a fourni :

|                   |                |
|-------------------|----------------|
| sous de 60° ..... | 3 <sup>g</sup> |
| 60° et 80° .....  | 12             |

|                            |                 |
|----------------------------|-----------------|
| c. Entre 80° et 100°.....  | 33 <sup>g</sup> |
| d. Entre 100° et 120°..... | 20              |
| e. Entre 120° et 130°..... | 4               |

Il reste dans le ballon un liquide noir, *f*, qu'on récupère par l'alcool.

Étudions chacune de ces fractions.

*Fraction A.* — La fraction A, à laquelle on joint la fraction *a* pesant 3<sup>g</sup> obtenue au début de la seconde distillation, se prend au bout de quelque temps en un feutrage d'aiguilles blanches (2<sup>g</sup>, 29) imprégnées d'une huile. Ces aiguilles ont été recristallisées à l'alcool et analysées.

I. Poids de matière : 0,1379;

$V = 18\text{cm}^3, 5$ ;  $t = 25^\circ$ ;  $H = 750$ ;  $f = 23,5$ .

II. Poids de matière : 0,2600;

$V = 34\text{cm}^3, 3$ ;  $t = 25^\circ$ ;  $H = 751$ ;  $f = 23,6$ .

|             | Trouvé. |       |
|-------------|---------|-------|
|             | I.      | II.   |
| Azote ..... | 14,53   | 14,50 |

Ces chiffres ne correspondent pas exactement à l'éther du glyocolle  $\text{CH}^2.\text{AzH}^2 - \text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$  qui exigerait 13,6 pour 100 d'azote. Peut-être s'agit-il d'un produit de condensation.

On saponifie le corps en aiguilles par la baryte à l'ébullition pendant 5 heures, élimine la baryte par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et évapore le liquide. On obtient un résidu sirupeux qui cristallise incomplètement et ne donne pas le chlorhydrate de l'éthylglyocolle quand on sature par  $\text{HCl}$  sec sa solution alcoolique.

On essaie de le transformer en sel de cuivre par ébullition avec de l'oxyde cuivrique fraîchement précipité; on n'obtient guère que 0<sup>g</sup>,6 d'un sel bleu pâle qui donne à

L. HUGOUNENQ.

de des chiffres assez rapprochés de ceux qu'exige le sulfate de cuivre.

Poids de matière : 0,0516; Poids de CuO : 0,0188.

|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> AzO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Cu. |
|----------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu ..... | 25,05   | 25,8                                                                                  |

Les eaux mères de ce sel abandonnent de belles aiguilles bleu foncé, solubles, contenant 46,08 pour 100 d'eau et 11,48 pour 100 d'azote. Il a été impossible de purifier ce produit avec une substance déjà connue. Il ne s'agit-il d'un produit de condensation de l'éther acétylcollé, lequel se condense facilement.

La matière dans laquelle baignaient les aiguilles qu'on vient de décrire a été saponifiée par une ébullition de 5 heures avec un excès de l'eau de baryte. Après séparation de la baryte par l'évaporation du liquide filtré a fourni un dépôt cristallin d'où l'on a pu, par fractionnement, séparer de petites sphères cristallines blanches, fondant à 110°, ne réduisant pas l'azotate d'argent ammoniacal, possédant tous les caractères de l'acide aminovalérique.

Poids de matière : 0,1092;

$V = 12^{\text{cm}^3}, 2$ ;  $t = 24^{\circ}$ ;  $H = 743^{\circ}$ ;  $f = 22^{\circ}, 1$ .

|             | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>3</sup> H <sup>11</sup> AzO <sup>2</sup> |
|-------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| Azote ..... | 12,07   | 11,98                                                              |

En résumé, cette fraction A renferme donc : de l'acide aminovalérique, de petites quantités de glycocolle (?) et un produit déterminé qui est peut-être un produit de condensation de ce dernier.

Fraction B. — Cette fraction soumise à une seconde distillation a donné les portions : *a* (réunie à A et étudiée), *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, qui vont être étudiées.

b. Après quelques semaines, le liquide huileux qui constitue cette portion abandonne des cristaux en aiguilles qu'on essore et analyse, après une seconde cristallisation. Ces cristaux en aiguilles pèsent 0<sup>g</sup>,46 et semblent formés par un mélange d'alanine et de glycolle, le premier prédominant.

Poids de matière : 0,2240;

$V = 34\text{cm}^3,6$ ;  $t = 19^\circ$ ;  $H = 729$  à  $11^\circ$ ;  $H_0 - f = 711,4$ .

|            | Trouvé. | Calculé pour                         |                                      |
|------------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|            |         | $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2$ . | $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}^2$ . |
| Azote..... | 16,91   | 18,6                                 | 16,09                                |

La présence de l'alanine et du glycolle à l'état de liberté dans les éthers de ces deux corps s'explique par la saponification spontanée de ces éthers qui, à froid, se décomposent en quelques jours.

Le produit huileux, saponifié par la baryte à l'ébullition pendant 5 heures, a donné un composé qui a été, après plusieurs cristallisations, identifié avec l'acide aminovalérique  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ .

c. Fraction la plus abondante (33<sup>g</sup>). Après saponification par la baryte, elle donne une substance blanche, opaque, dextrogyre ( $\alpha = +0^\circ 10'$  pour une solution à 2,5 pour 100): c'est de la leucine impure.

Poids de matière : 0,0872;

$V = 8\text{cm}^3,0$ ;  $t = 25^\circ$ ;  $H = 745$ ;  $f = 25,5$ .

|            | Trouvé. | Calculé<br>pour                         |
|------------|---------|-----------------------------------------|
|            |         | $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}^2$ . |
| Azote..... | 10,01   | 10,68                                   |

Par des cristallisations répétées, on obtient de la leucine pure en écailles brillantes (12<sup>g</sup>,03) et dont le pouvoir rotatoire a été trouvé égal à  $\rho = +21^\circ,5$ .



L. HUGOUNENQ.

res abandonnent un produit qu'on purifie  
lisations successives et qui, transformé en  
ar ébullition avec l'oxyde cuivrique, donne  
es bleu pâle.

matière : 0,3515; CuO trouvé : 0,1006.

|       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>(C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> AzO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Cu. |
|-------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| ..... | 22,73   | 21,43                                                                                  |

sont formés d'acide aminovalérique



ont sans doute de l'alanine C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>AzO<sup>2</sup>.

le saponifié par la baryte, on retire :  
me substance en écailles blanches, bril-  
us les caractères de la leucine. La moyenne  
s d'azote a donné 10,60 au lieu de 10,68.  
toire  $p = +20^{\circ},0$  (0<sup>g</sup>,50 dissous en 25<sup>cm</sup><sup>3</sup>  
enant 10<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concen-

d dépôt pesant 3<sup>g</sup>,40 formé de cristaux  
; vers 238°, ne réduisant pas le nitrate  
ammoniacal et présentant les caractères de l'acide

Poids de matière : 0,1484;

1<sup>cm</sup><sup>3</sup>,6;  $t = 25^{\circ}$ ;  $H = 747$ ;  $f = 23,5$ .

|       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> AzO <sup>2</sup> . |
|-------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| ..... | 11,71   | 11,96                                                                |

e cristalline, pesant 0<sup>g</sup>,98, réduisant l'azo-  
ammoniacal avec formation d'un miroir  
e l'acide pyrrolidine-carbonique ou proline

de Fischer. Cette substance fond à  $198^{\circ}$  (corrigé) au lieu de  $202^{\circ}$  (point de fusion de la proline). Le dosage d'azote confirme ce rapprochement.

Poids de substance : 0,1336;

$V = 14^{\text{cm}^3}, 0$ ;  $t = 24^{\circ}$ ;  $H = 272$ ;  $f = 22,1$ .

|             | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^5\text{H}^9\text{AzO}^2$ . |
|-------------|---------|---------------------------------------------------------|
| Azote ..... | 12,06   | 12,17                                                   |

On prépare l'urée de cette substance en l'attaquant par l'isocyanate de phényle et l'on transforme ensuite cette urée en hydantoïne en la traitant au bain-marie par l'acide chlorhydrique à 25 pour 100. Après deux cristallisations dans l'alcool faible, on obtient de longues aiguilles soyeuses, fusibles à  $121^{\circ}$ , dextrogyres : c'est l'hydantoïne en  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$ .

Poids de matière : 0,1042;

$V = 13^{\text{cm}^3}, 0$ ;  $H = 744$ ;  $t = 28^{\circ}$ ;  $f = 28,1$ .

|            | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$ . |
|------------|---------|------------------------------------------------------------------------|
| Azote..... | 13,32   | 12,96                                                                  |

4° Les eaux mères refusent de cristalliser et donnent une matière qui ne cristallise pas, non plus, quand on la transforme en sel de cuivre. On met ce produit à part : nous y reviendrons à la fin de ce travail.

e. Huile colorée en jaune, assez peu mobile. Saponification par la baryte. Elimination de cette dernière. Cristallisation qui donne :

1° Une petite quantité d'acide aminovalérique fusible vers  $235^{\circ}$ , ne réduisant pas l'azotate d'argent ammoniacal,

L. HUGOUNENQ.

Poids de matière : 0,1002;

$d_4^{20} = 1,04$ ;  $t = 23^{\circ},5$ ;  $H = 74,7$ ;  $f = 21,4$ .

|       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^8H^{11}AzO^2$ . |
|-------|---------|---------------------------------------|
| ..... | 11,41   | 11,96                                 |

est gommeux incristallisable, soit directement sous forme de sels de cuivre ou de baryte. Il en est ainsi de la leucine.

La saponification par la baryte donne un produit pur lequel on reviendra.

— Liquide huileux saponifié par 5 heures de contact de l'eau de baryte. On élimine la baryte par  $SO^4H^2$ , on filtre et l'on fait cristalliser.

On obtient de la leucine impure.

Poids de matière : 0,0918;

$d_4^{20} = 1,04$ ;  $t = 24^{\circ}$ ;  $H = 74,3$ ;  $f = 22$ .

|       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^8H^{12}AzO^2$ . |
|-------|---------|---------------------------------------|
| ..... | 10,03   | 10,68                                 |

est dextrogyre. On la purifie par des cristallisations répétées.

On obtient des sirupeuses incristallisables que l'on met

— Après saponification par la baryte, on

On obtient un produit bien cristallisé en prismes mesurables fusible (acide glutamique fond à  $208^{\circ}$ ), donnant un résidu peu soluble, bien cristallisé en rosettes, fusible (acide glutamique). Le dosage d'azote identifie ce produit comme étant de l'acide glutamique.

Poids de matière : 0,1548;

$t = 27''$ ,  $H = 751$ ,  $f = 26,3$ .

Poids de matière : 0,2408;

$t = 22''$ ,  $H = 741,4$ ,  $f = 22$ .

|     | Trouvé. |      | Calculé                 |
|-----|---------|------|-------------------------|
|     | I.      | II.  | pour<br>$C^8H^8AzO^4$ . |
| ... | 9,63    | 9,66 | 9,52                    |

mères se trouve un composé qu'on ne  
er suffisamment pour l'analyser, mais  
cide sulfurique à 20 pour 100 et le  
ise, l'odeur de la phénylacétaldéhyde.  
à la phénylalanine



isi, mais en très petites quantités  
mes), deux substances qui ont donné  
es voisins de la sérine



u de 13,33 et 15,02 au lieu de 15,70).  
e matière pour une identification plus

tallisable qui, transformé en sel de  
l vert, mal cristallisé. On le reprendra  
nilaires.

huile assez épaisse, de couleur jaune,  
la baryte comme précédemment.

In corps blanc cristallin (1<sup>2</sup>,10), qui  
énylalanine



En effet :

*a.* Ce corps en solution pas trop étendue dans l'acide sulfurique à 5 pour 100 précipite par l'acide phosphotungstique en donnant de grosses gouttes huileuses, caractère que Schulze et Winterstein ont montré appartenir à la phénylalanine.

*b.* Chauffé avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100 et un fragment de bichromate de potasse, ce composé dégage l'odeur piquante et aromatique de la phénylacétaldéhyde.

*c.* Le dosage d'azote confirme ces caractères.

Poids de matière : 0,0607;

$V = 5^{\text{cm}^3}, 0, \quad t = 25^{\circ}, \quad H = 743, \quad f = 23,5.$

|             |         | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^9\text{H}^{11}\text{AzO}^2.$ |
|-------------|---------|-----------------------------------------------------------|
|             | Trouvé. |                                                           |
| Azote ..... | 8,09    | 8,48                                                      |

2° Les eaux mères du corps précédent additionné d'alcool ont donné un composé insoluble dans l'alcool et qu'on a fait cristalliser dans l'eau (2<sup>e</sup>, 85). Parmi les cristaux obtenus se trouve un beau prisme incolore mesurant 4<sup>mm</sup> de long, fondant à 202°, ne présentant pas la réaction de la phénylacétaldéhyde : c'est de l'acide glutamique  $\text{C}^5\text{H}^9\text{AzO}^4$ .

Poids de matière : 0,1601;

$V = 14^{\text{cm}^3}, 2, \quad t = 30^{\circ}, 5, \quad H = 748, \quad f = 32,4.$

|             |         | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^5\text{H}^9\text{AzO}^4.$ |
|-------------|---------|--------------------------------------------------------|
|             | Trouvé. |                                                        |
| Azote ..... | 9,40    | 9,52                                                   |

3° Une eau mère qui refuse de cristalliser et qu'on traitera par la suite.

*Fraction F.* — C'est la matière visqueuse restée dans le tube du réfrigérant après la distillation des éthers. On

l'enlève à l'éther, on chasse ce dernier et l'on saponifie par la baryte.

1° On sépare par cristallisations répétées de gros prismes fusibles à  $208^{\circ}$ , ne donnant pas la réaction de la phénylacétaldéhyde : c'est encore de l'acide glutamique  $C^5H^9AzO^4$ .

Poids de matière : 0,1180;

$$V = 10^{cm^3}, 6, \quad t = 28^{\circ}, \quad H = 747, \quad f = 28, 1.$$

|             | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^5H^9AzO^4$ . |
|-------------|---------|------------------------------------|
| Azote ..... | 9,61    | 9,52                               |

2° Les eaux mères donnent un résidu incristallisable qui sera traité ultérieurement.

*Fraction G.* — Matière brune visqueuse restée dans le ballon. On la reprend par l'alcool, on élimine ce dernier et l'on saponifie par la baryte à l'ébullition, après avoir essayé de décolorer au noir de sang qui paraît retenir beaucoup de substance. Pendant la saponification, on remarque la formation d'un précipité blanc abondant, formé probablement par l'aspartate de baryum. Un accident a entraîné la perte de ce précipité et n'a pas permis de le déterminer.

Le liquide surnageant, débarrassé de baryte par précipitation exacte avec  $SO^4H^2$ , a été transformé en sel de cuivre par ébullition, au contact de l'hydrate d'oxyde de cuivre fraîchement précipité. On obtient un sel vert cristallisé en longues aiguilles rayonnées et qui n'est autre que le sel de cuivre de l'acide aspartique  $C^4H^7AzO^4$ .

I. — Poids de matière : 0,2804;

$$V = 13^{cm^3}, 4, \quad t = 21^{\circ}, \quad H = 746 \text{ à } 16^{\circ}, \quad H_0 - f = 725, 43.$$

II. — Poids de matière : 0,9520.

CuO obtenu par calcination et grillage correspondant à 0,22201 Cu métallique.

L. HUGOUNENQ.

|             | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^4H^5AzO^4Cu + 4H^2O$ . |
|-------------|---------|----------------------------------------------|
| Cote .....  | 5,29    | 5,26                                         |
| Argent..... | 23,32   | 23,78                                        |

voir si l'acide aspartique contenait un peu d'ammoniaque, j'ai préparé le sel de zinc. Le glutamate est une combinaison bien cristallisée en roches, peu solubles, très caractéristiques. Je n'ai pu former ce sel : j'ai obtenu seulement un liquide visqueux, à la longue, dans le vide sec, se transforme en cristaux blancs, opaques et comme effleuris.

Analyses de matière : 0,2884; ZnO : 0,1106.

|                | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^4H^5O^4Zn + 2H^2O$ . |
|----------------|---------|--------------------------------------------|
| Glutamate..... | 30,75   | 29,81                                      |

l'excès de zinc est dû à la perte dans le vide sec de l'eau de cristallisation.

Les sels obtenus sont bien en présence de l'acide aspartique.

*incristallisables.* — Nous avons vu que les sels *a, b, c, d, e, f, C, D, E, F* abandonnent, après séparation des cristaux cristallisés, des matières gommeuses cristallines complètement ou pas du tout, soit qu'on les traite directement, soit qu'on les transforme en sels de baryte.

Les sels obtenus ont été réunis, débarrassés de cuivre et de zinc, et soumis pendant 30 heures à l'action de l'acide sulfurique à  $\frac{1}{3}$  bouillant. On obtient un liquide qui, par évaporation, donne la majeure partie de l'acide sulfureux, et donne avec l'acide phosphotungstique qu'on précipite en blanc. On enlève l'acide phosphotungstique par la baryte, on sépare cette dernière par précipita-

tion exacte à l'aide de l'acide sulfurique, et l'on évapore.

On constate qu'une assez forte proportion de matière ne se retrouve plus après l'action prolongée de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . L'ensemble des résidus de *d*, *e*, C, D, E, F pesait plus de  $20^6$  et l'on ne retrouve guère plus de  $10^6$  de produit.

Peut-être se forme-t-il de l'acide aspartique, lequel serait précipité par la baryte quand on neutralise  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Je n'ai pas vérifié cette hypothèse.

On récupère d'abord :

1°  $2^6,78$  de leucine, sans tyrosine ;

2°  $2^6,50$  de phénylalanine ;

3° Un dernier dépôt qui renferme, à côté d'acides amidés qu'on n'a pu déterminer, de gros cristaux de sulfate de soude provenant de l'action de l'acide sulfurique sur les sels de sodium dont on ne parvient pas à priver entièrement la vitelline.

La possibilité de transformer, par une action plus prolongée de l'acide sulfurique, les dérivés incristallisables en corps cristallisés semblerait indiquer qu'une partie des acides amidés est détachée de la molécule de la vitelline, sous forme de complexes moléculaires analogues aux produits de condensation de ces acides amidés (glycylglycine, peptides de Fischer). Une longue ébullition détermine une désagrégation plus profonde et ces peptides, difficilement cristallisables, finissent par donner des acides amidés libres et susceptibles de cristalliser.

Les peptides les plus résistants à l'hydrolyse paraissent formés de phénylalanine et peut-être aussi d'acide aspartique.

#### CONCLUSIONS.

1° La principale albumine du jaune de l'œuf de poule, la vitelline, attaquée par l'acide sulfurique dilué, à l'ébullition, se dédouble en deux portions : une proportion importante de produits humiques avec de l'ammoniaque



L. HUGOUNENQ.

: de dérivés cristallisés appartenant à  
aidés. Ce sont les composés suivants  
ns, de façon tout approximative, les  
avons pu isoler :

|                                                     | Pour 100.            |
|-----------------------------------------------------|----------------------|
| $\text{I}^{14}\text{Az}^4\text{O}^2$ .....          | 1                    |
| $\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^2$ .....             | 2,1                  |
| $\text{Az}^2\text{O}^2$ .....                       | 1,2                  |
| $\text{H}^{11}\text{AzO}^3$ .....                   | 2,0                  |
| $^{12}\text{AzO}^2$ (dextrogyre) ...                | 6,8                  |
| $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzO}$ .....           | »                    |
| -valérique $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ .. | 1,5                  |
| $\text{AzO}^2$ .....                                | moins de 0,5         |
| $\text{AzO}^2$ ..                                   | »                    |
| $\text{AzO}^2$ .....                                | »                    |
| $\text{H}^5\text{AzO}^2$ .....                      | très petite quantité |
| $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ .....         | 0,7                  |
| ique $\text{C}^8\text{H}^9\text{AzO}^3$ .....       | 1,0                  |
| que $\text{C}^5\text{H}^7\text{AzO}^3$ .....        | 0,7                  |
| .....                                               | 1,17                 |

chiffres sont inférieurs aux valeurs  
pertes inévitables au cours d'opéra-  
appliquées de nombreuses cristallisa-

t de rapprocher la vitelline de l'œuf  
deux substances provenant de l'union  
e avec une albumine.

es différent, mais les albumines, qui  
: de beaucoup la plus importante,  
gies. Elles se dédoublent en donnant  
dans des proportions qui ne sont pas  
s des autres, au moins pour plusieurs  
glycocolle est si peu abondant pour  
a caséine, qu'on peut se demander  
une impureté.

séine, étudiée par Fischer, lui a

fourni plus d'acide glutamique et de proline que je n'en ai trouvé dans la vitelline.

3° Il n'en reste pas moins que ces deux matières appartiennent bien au même groupe d'albuminoïdes et que, destinées à assurer des fonctions du même ordre, la nutrition de l'embryon ou du jeune, elles sont construites sur des types moléculaires manifestement voisins (¹).



## NOUVELLES RECHERCHES SUR LA LIQUÉFACTION DE L'HÉLIUM ;

PAR M. K. OLSZEWSKI.

J'ai effectué en 1895 une série de recherches ayant pour but la liquéfaction de l'hélium (²) et j'ai montré qu'en employant les moyens réfrigérants connus à cette époque et en le soumettant à la détente adiabatique, ce gaz ne donnait pas trace de liquéfaction. Le refroidissement que l'hélium subit par la détente à 1<sup>atm</sup> a été calculé d'après la formule de Laplace et Poisson, et, en me basant sur ces calculs, je supposais à cette époque que le point d'ébullition de ce gaz devrait être situé au-dessous de — 264°.

D'autres recherches sur la liquéfaction de l'hélium furent entreprises par Dewar en 1898 et décrites, entre autres, dans son travail : *Sur la liquéfaction de l'hy-*

---

(¹) J'ai été aidé, dans ces recherches, par mon préparateur, M. le Dr J. Galimard, à qui je suis heureux d'exprimer ici tous mes remerciements.

(²) OLSZEWSKI, *Razpr. Akad. W. M. P., Krakow*, t. XXXVII, 1896, p. 262; *Wied. Ann.*, t. LIX, 1896, p. 184; *Bull. Intern. Acad Cracovie*, 1896.

K. OLSZEWSKI.

*hélium* (<sup>1</sup>). Dewar décrit ses essais de la

connus ont donc été maintenant connus et susceptibles d'être manipulés à leur tour sous la pression atmosphérique. »

Ces indications indiquent que Dewar est arrivé dans des résultats qui sont en contradiction avec mes recherches.

Je suis donc douté des résultats des recherches et n'ai pas essayé de les rectifier, car l'installation de mon laboratoire ne me permettait pas ces expériences.

Enfin, pendant les trois années qui suivirent, l'opinion se répandit partout et pénétra, où elle continuera probablement à pénétrer pendant de longues années, comme le fait la découverte pour de nombreuses recherches sur la liquéfaction des gaz. Du reste, cette découverte a été confirmée par Dewar lui-même. Il dit dans

ses recherches d'Olszewski et les miennes ont montré que l'hélium se condense plus difficilement que l'air et que la production de corps solides ou cristallins à partir de l'hélium de Bath à la température bouillante ou solide n'est que possible à plus loin :

« Cela est dû au fait que mon hélium contenait environ 1 p. 100 d'air, d'après les mesures de réfraction. »  
Dans ses recherches ultérieures (<sup>2</sup>), Dewar emploie

---

*de Chim. et de Phys.*, t. XIV, 1898, p. 145-154.  
*de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, 1901, p. 423.  
*News*, t. LXXXIV, 1901, p. 49-51.

l'hélium provenant de la même source de Bath qu'il purifie par la congélation à l'aide d'hydrogène liquide : il enferme le gaz préalablement comprimé à  $80^{\text{atm}}$ - $100^{\text{atm}}$  dans un tube en verre, le refroidit par l'hydrogène liquide ou solide et le soumet à une brusque détente. Au premier moment, on voit un brouillard formé par le dépôt d'un corps solide que Dewar considère comme du néon. Lorsque ce corps solide se fut déposé au fond du tube, les détentes successives ne provoquaient aucune trace de liquéfaction. Dewar n'indique pas les dimensions de son appareil.

En 1902, Travers et Jacquerod <sup>(1)</sup> exécutèrent une nouvelle série de recherches pour liquéfier l'hélium.

L'appareil qu'ils emploient se rapproche de celui de Cailletet; le diamètre intérieur de la partie inférieure du tube mesure  $6^{\text{mm}}$ , tandis que la partie supérieure recourbée et tournée vers le bas n'avait que  $0^{\text{mm}},5$  de diamètre. L'hélium, extrait de la clévélite et purifié à l'aide de l'hydrogène liquide, était exempt de néon.

Le gaz fut comprimé à  $60^{\text{atm}}$  et refroidi ensuite à  $20^{\circ},5$ ,  $14^{\circ}$  et  $13^{\circ}$  de température absolue. Dans ces conditions, ces savants n'ont pu constater aucune trace de liquéfaction.

Dans mes récentes recherches, je me suis servi de la même méthode que j'avais citée dans mon travail de 1896, et dont le principe ne diffère pas de celui de Dewar et de Travers et Jacquerod. La différence entre mes essais actuels et les précédents consiste dans l'emploi de l'hydrogène liquide ou solide comme moyen réfrigérant, dans les plus grandes dimensions de l'appareil et aussi dans la pression plus forte que j'ai imprimée à mon gaz avant la détente. Le tube qui sert à recevoir l'hélium avait dans

---

(1) M. W. TRAVERS et JACQUEROD, *Phil. Trans.*, t. CC. A, 1902, p. 177-179.

férieure 26<sup>mm</sup> de largeur et 360<sup>mm</sup> de longueur; elle pouvait donc contenir 80<sup>cm³</sup> d'hélium, c'est-à-dire la quantité employée dans mes expériences. La partie supérieure capillaire du tube avait 5<sup>mm</sup> de largeur; la pointe était recourbée et se terminait par un tube élargi mesurant 8<sup>mm</sup> et 3<sup>mm</sup> de large.

Le gaz a été extrait de la thorianite, minéral découvert à Ceylan, et qui constitue, d'après Ramsay, la plus riche en ce gaz.

Un échantillon de thorianite à l'amabilité de M. Paraswamy, directeur de l'Institut minéralogique de Ceylan. Le gaz a été obtenu en chauffant la thorianite avec le bisulfate de potasse d'après le procédé de Ramsay et Travers et purifié ensuite au moyen de la congélation par l'hydrogène liquide. La pureté ainsi obtenue a été contrôlée par la détermination de la densité, ainsi que par l'analyse spectrale de Plucker. La densité avant la deuxième purification était de 3,99 (0° = 32); après la deuxième purification on a procédé directement aux essais de

Le gaz donnait la ligne de l'hélium pur, sans mélanges d'hydrogène. La partie du gaz solidifiée à la température de congélation a été recueillie séparément et examinée spectrale. Elle n'a donné que les lignes spectrales de l'azote.

Pour liquéfier ce gaz, je l'ai introduit dans l'appareil à gaz; je l'ai refroidi au moyen d'hydrogène liquide maintenu à la pression atmosphérique à - 252°,5, au moyen d'hydrogène solide sous une pression de 159°. Je n'ai pas diminué davantage la température, car, dans ces conditions, l'hydrogène se transforme en une masse solide et opaque, ce qui rend l'observation impossible. Un vase à vide non

argenté, renfermant environ  $100^{\text{cm}^3}$  d'hydrogène liquide, a été parfaitement adapté au tube d'hélium à l'aide d'un bouchon en caoutchouc enduit de vaseline; à la moindre imperfection de la fermeture, l'air pénètre dans l'appareil pendant la compression et produit en se solidifiant un trouble et une opacité dans toute la masse de l'hydrogène. L'hélium ainsi refroidi a été soumis à une pression de  $180^{\text{atm}}$ . Je n'ai pas voulu pousser plus loin la pression à cause de la résistance du tube et pour ne pas diminuer le volume d'hélium, car, dans ce cas, le mercure qui fait fermeture aurait pénétré dans le capillaire refroidi par l'hydrogène et se serait solidifié en bouchant cette partie du tube, ce qu'il faut éviter dans ce genre d'expériences.

Lorsque l'hélium comprimé à  $180^{\text{atm}}$  eut atteint la température de l'hydrogène environnant, il fut soumis à une détente lente ou brusque jusqu'à la pression atmosphérique. Cet essai fut répété plusieurs fois, et dans aucun cas on n'a pu constater l'apparition de la moindre trace de liquide ou même de brouillard, ce qui aurait pu indiquer un commencement de liquéfaction; on n'a pu observer non plus aucun dépôt d'un corps solide.

Des résultats négatifs de ces expériences, nous pouvons, en nous servant de la formule de Laplace et Poisson, calculer la température probable pendant la détente et en prenant comme température initiale ( $-259^{\circ}$ ) ou  $14^{\circ}$  abs. et  $180^{\text{atm}}$  comme pression initiale.

| Pression<br>initiale. | Température<br>initiale.         | Détente<br>à      | La température<br>baisse à          |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| $180^{\text{atm}}$    | $-259^{\circ} = 14^{\circ}$ abs. | $40^{\text{atm}}$ | $-265,4^{\circ} = 7,6^{\circ}$ abs. |
| 180                   | $-259$                           | 20                | $-267,2 = 5,8$ »                    |
| 180                   | $-259$                           | 10                | $-268,6 = 4,4$ »                    |
| 180                   | $-259$                           | 5                 | $-269,7 = 3,3$ »                    |
| 180                   | $-259$                           | 1                 | $-271,3 = 1,7$ »                    |

Nous pouvons conclure que le point d'ébullition de

avons indiqué (<sup>1</sup>), dès nos premières recherches, en 1892 et 1893, que plusieurs métaux pouvaient être fondus au four électrique. Nous avons pensé qu'il était utile de reprendre et d'étendre ces expériences, afin de pouvoir classer les points d'ébullition d'un certain nombre de métaux, en attendant que les physiciens puissent déterminer rigoureusement ces températures.

#### DISTILLATION DU CUIVRE.

La volatilisation de petites quantités de cuivre par la décharge de l'arc électrique à la pression atmosphérique a été obtenue par Despretz (<sup>2</sup>) en 1859, puis par Siemens et Huntington (<sup>3</sup>) en 1882. En 1905, MM. Krafft et Moissan (<sup>4</sup>) ont démontré que le cuivre entraînait en ébullition le vide cathodique à 1600°.

La distillation du cuivre, à la pression atmosphérique, a été réalisée de la façon suivante : nous avons placé dans le creuset de notre four électrique 300<sup>g</sup> de cuivre pur, coupés en fragments cylindriques de 2<sup>cm</sup><sup>3</sup> de volume. Un tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide, ainsi que Deville l'avait fait dans ses expériences sur la dissociation, passait au milieu du creuset à quelques centimètres au-dessus du creuset et de façon à permettre de condenser rapidement une partie des vapeurs métalliques. Enfin, lorsque nous voulions obtenir une plus grande quantité de ces vapeurs, on percevait le couvercle du four et l'on disposait, au-dessus de l'ouverture, une cloche cylindrique en verre mince

---

MOISSAN, *Étude de quelques phénomènes nouveaux de volatilisation* (Comptes rendus, t. CXVI, 1893, p. 1429).

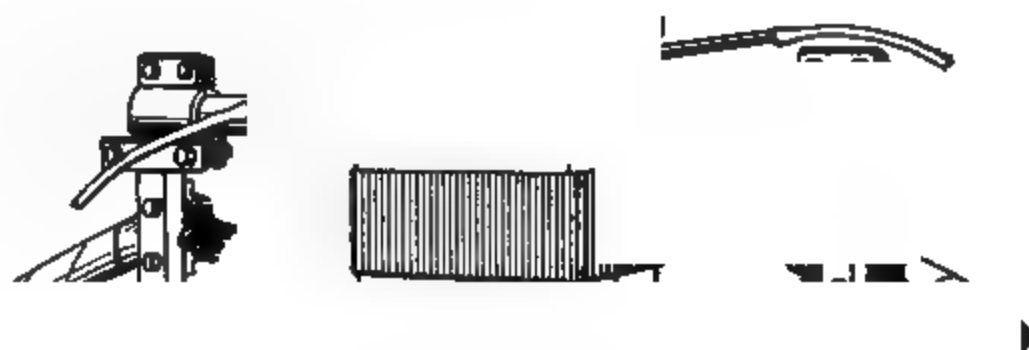
DESPRETZ, *Expériences sur quelques métaux et sur quelques phénomènes* (Comptes rendus, t. XLVIII, 1859, p. 362).

SIEMENS and HUNTINGTON, *On the electric furnace* (Chemical Transactions, t. LVI, 1882, p. 163 et Association britannique, 1883).

KRAFFT et BERGFELD, *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 254.

(fig. 1), ainsi que nous l'avons indiqué à propos de notre expérience sur la distillation de la silice (<sup>1</sup>).

Fig. 1.



Nous avons cherché à rendre le courant aussi constant que possible, dans nos expériences, en écartant plus ou moins les électrodes au fur et à mesure que l'atmosphère intérieure du four devenait plus conductrice par suite de l'abondante formation de vapeurs métalliques. Nous tenons à faire remarquer, à ce propos, que les électrodes cylindriques étaient terminées par des cônes de façon à

---

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Le four électrique*, 1897, p. 51 ; et H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. II, p. 457.



donner de la fixité à l'arc et que nous utilisions le courant alternatif.

Les expériences d'une même série sont donc suffisamment comparables entre elles.

Nous rappellerons que, depuis nos premières expériences, M. Féry, en utilisant notre four électrique, a indiqué, au moyen de sa lunette pyrométrique (<sup>1</sup>), que le point d'ébullition du cuivre était voisin de 2100°.

Suivant les expériences de MM. Krafft et Bergfeld, cette température déterminée d'après les points de vaporisation et d'ébullition du métal dans le vide serait de 2240°.

Dans la première expérience, nous avons chauffé 300<sup>g</sup> de cuivre pendant 5 minutes avec un courant de 300 ampères sous 110 volts. On voit nettement le métal fondre, puis, après 3 minutes, entrer en ébullition. Le tube froid se recouvre de métal et la cloche d'un mélange de globules métalliques et d'oxyde. Le culot métallique, après l'expérience, ne pesait plus que 250<sup>g</sup>. Après 5 minutes de chauffe, nous avons donc distillé 50<sup>g</sup> de cuivre.

Une deuxième expérience, faite avec le même poids de cuivre et la même intensité de courant, ne nous a donné, après 6 minutes, qu'un résidu de 140<sup>g</sup>; ce qui nous indique une volatilisation de 160<sup>g</sup> de métal.

Enfin, une troisième expérience, d'une durée de 8 minutes, nous a fourni, en partant du même poids de cuivre et d'une même densité de courant, un résidu de 67<sup>g</sup>, c'est-à-dire une volatilisation de 233<sup>g</sup> de métal.

Si l'on examine le dépôt condensé sur le tube froid, on remarque que, en particulier dans la dernière expérience, il est formé d'un feutrage de filaments de cuivre de 5<sup>mm</sup> à 7<sup>mm</sup> d'épaisseur. L'aspect de ces derniers rappelle celui de l'argent filiforme. Ce feutrage présente, à

---

(<sup>1</sup>) FÉRY, *Détermination des points d'ébullition du cuivre et du zinc* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XXVIII, 1903, p. 428).

la loupe, des ramifications légères, brillantes et irisées, qui donnent à la masse l'aspect du velours. Certains de ces filaments ont l'aspect de feuilles de fougère dont les frondes seraient arrondies. Leur couleur varie du rouge au jaune et présente de beaux phénomènes d'irisation. La densité de ce cuivre distillé, lorsqu'on l'a traité par l'acide acétique pour enlever une petite quantité de chaux qui le souille, est de 8,16. Cette densité est plus faible que celle du cuivre fondu, ce qui tient à l'occlusion d'une petite quantité de gaz <sup>(1)</sup>. D'après Kahlbaum, Roth et Siedler, la densité du cuivre distillé est de 8,932 <sup>(2)</sup>. Notre échantillon donne, à l'analyse : cuivre 99,76 et ne renferme comme impureté qu'une très petite quantité de chaux et de graphite. La surface de cette masse poreuse s'altère plus rapidement à l'air humide que la surface polie du cuivre fondu. Mais ses propriétés chimiques, vis-à-vis du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfurique sont identiques à celles de la limaille de cuivre. Dès que ce métal est traité par l'acide azotique étendu, les irisations superficielles disparaissent aussitôt et la couleur rouge du cuivre apparaît.

La matière pulvérulente, qui s'est déposée en abondance sur la cloche de verre, est formée surtout d'oxyde de cuivre, de chaux vive et de sphérules noires. Par conséquent, la vapeur de cuivre, au contact de l'air, a brûlé rapidement en fournissant de petits globules d'oxydes noirs dont quelques-uns renferment encore au centre une très petite sphère de métal rouge.

Enfin, entre la surface du four et celle du couvercle, ainsi que sur les électrodes, on rencontre un grand nombre de petites gouttelettes de cuivre métallique d'un rouge

---

<sup>(1)</sup> CARON, *Comptes rendus*, t. LXIII, 1866, p. 1129.

<sup>(2)</sup> KAHLBAUM, ROTH et SIEDLER, *Ueber Metalldestillation und über destillierte Metalle* (*Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXIX, 1902, p. 177).

MOISSAN.

trouve parfois quelques petites  
ou de petits cristaux sans forme

ns le creuset a fixé une très pe-  
aux et d'alumine provenant des  
Mais, ce qui est beaucoup plus  
ent du graphite.

it d'être arrêté et que le cuivre  
i l'on sort le creuset du four et  
ntement, on voit bientôt appa-  
te sur le cuivre en fusion. Dès  
nence sur le pourtour, on voit  
ux de graphite sortir du métal,  
e boursoufle et il se produit un  
eux. Différents observateurs ont  
cette solubilité des gaz dans le  
ue le culot métallique est com-  
a évité un accès trop rapide de  
ouvert d'une couche onctueuse  
ntes manganésées produites par  
it en allure trop chaude. Ce gra-  
ristallisé, séparé par un traite-  
endu, puis lavé et séché, a une  
rature d'inflammation dans l'oxy-  
erme comme impuretés du sili-  
sium qui proviennent du creuset  
position est la suivante: carbone  
rogène 0,21. Les cristaux de gra-  
sont concentrés entre les joints  
que M. Osmond l'a déjà observé  
alogues.

ivre, puis en polissant sa section

---

*e l'hydrogène et de l'oxyde de carbone*  
*ptes rendus*, t. LXIII, 1866, p. 1129. —  
V, p. 104).

et en l'examinant au microscope, on reconnaît qu'il renferme un grand nombre de petites cavités sphériques. Chacune de ces géodes est tapissée de cristaux noirs brillants, qui, séparés du métal par l'acide azotique, fournissent de l'oxyde graphitique en les traitant par le mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout donc le carbone et l'abandonne par le refroidissement sous forme de graphite.

Si l'on refroidit brusquement le culot de cuivre, encore à sa température d'ébullition dans l'eau froide, le métal, au moment de sa solidification, roche avec vivacité et l'intérieur du culot présente alors de grandes cavités remplies de graphite. La teneur en graphite était, au milieu du culot métallique, de 1,62 pour 100 et, sur le bord, de 1,58.

Nous ajouterons qu'en augmentant l'intensité du courant jusqu'à 800 ampères sous 110 volts et en prenant un creuset qui puisse contenir 8<sup>kg</sup> à 10<sup>kg</sup> de cuivre, il est facile d'en distiller plusieurs kilogrammes en quelques minutes.

En collaboration avec M. O'Farrelley (<sup>1</sup>), nous avons déjà fait remarquer que le point d'ébullition de l'étain était supérieur à celui du cuivre et que, de plus, à la température du four électrique, il existait un mélange de cuivre et d'étain dont la composition ne variait pas pendant l'ébullition. Ce mélange correspond sensiblement à l'alliage défini et cristallisé Sn Cu signalé par Stead (<sup>2</sup>).

#### DISTILLATION DE L'OR.

Pendant longtemps, l'or a été regardé comme un métal difficilement volatil. On ne pouvait l'amener à l'état de

---

(<sup>1</sup>) MOISSAN et O'FARRELLEY, *Sur la distillation d'un mélange de deux métaux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1659).

(<sup>2</sup>) E. STEAD, *Microstructure of alloys* (*Journ. Chem. Industry* t. XVII, p. 3).

H. MOISSAN.

ction de l'étincelle d'une force  
ant Robert Hare, en 1802,  
antité d'or au moyen du ch  
gène.

ons démontré que l'or entra  
au four électrique et qu'il e  
en l'espace de quelques mi  
s expériences, Schuller<sup>(2)</sup>,  
établi que, dans le vide, l'o  
artz fondu commence à se

ont été faites avec le dispos  
s avons chauffé, dans un cre  
minutes 30 secondes, avec u  
s 110 volts et nous avons di

ne expérience, faite avec le m  
e intensité de courant, mai  
'expérience était de 6 minu  
distillé 20<sup>e</sup> de métal.

ans le creuset, après refroidi  
le calcium; il titrait 99,91  
présentait quelques cavités  
qui se dégagent au moment  
rface métallique était recou  
ties, d'un voile noir formé c  
trés. Les géodes présentaie  
de l'or sous forme d'arbore

---

*es de quelques phénomènes nouve  
i produits au moyen de la chal  
idus, t. CXVI, 1893, p. 1429).*

*tionen in luftleeren Quarzgefä  
), p. 69.*

*D, Ueber tiefste verdampfungs te  
m des Kathoden lichts (Ber. Cl  
).*

couplant à angles droits. Tout autour du creuset, se trouvaient de petites gouttelettes métalliques jaunes provenant de la condensation des vapeurs du métal. La chaux fondue, qui était voisine du creuset, était colorée en jaune très pâle, mais ne renfermait que des traces d'or; il en est de même des cristaux de chaux qui se forment à une certaine distance. L'or distille avant le point d'ébullition de la chaux. C'est ainsi qu'un fragment de chaux fondue, voisin du creuset, est presque blanc, à peine teinté de jaune, tandis que la chaux frittée, qui se trouve près des électrodes et sur laquelle de très petits globules d'or se sont déposés, est plus colorée.

Sur le couvercle du four, ainsi que sur les électrodes, on rencontre une grande quantité de gouttelettes d'or. Lorsque ces gouttes métalliques sont un peu éloignées du creuset et se trouvent sur la chaux du four, elles sont entourées d'une auréole rouge qui se dégrade en une belle teinte d'un pourpre foncé.

Le tube de cuivre, traversé par un courant d'eau froide, qui est disposé au-dessus du creuset, est recouvert d'un feutrage jaune foncé à reflets pourpres. Examiné à la loupe, il est formé de légères ramifications jaunes et brillantes rappelant l'aspect du cuivre que nous avons décrit précédemment. Parfois on recueille de l'or filiforme, variété qui a été déjà obtenue par Margottet <sup>(1)</sup>, par M. Liversidge <sup>(2)</sup> et que M. Ditte <sup>(3)</sup> a préparée en dessous du point de fusion de l'or, en chauffant une lame de ce métal avec un mélange de chlorure et de pyrosulfate de sodium. La hauteur de ces filaments varie avec l'épaisseur de la couche d'or condensée sur le tube froid. On

<sup>(1)</sup> MARGOTTET, *Recherches sur les sulfures sélénieux, et tellurures métalliques* (*Ann. de l'École Normale*, 2<sup>e</sup> série, t. VIII, 1879, p. 247).

<sup>(2)</sup> LIVERSIDGE, *On the origin of moss gold* (*R. Society of N.-S. Wales*, 6 septembre 1893).

<sup>(3)</sup> DITTE, *Sur la cristallisation de l'or* (*Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 143).

H. MOISSAN.

, dans les parties les plus voisines de ces très petits cristaux jaunes brillants et d'ap-  
te. Cet or est accompagné d'une petite  
ux distillée et de graphite.

débarrassé de la chaux par un traitement  
que étendu, renferme de l'or tellement  
poussière reste en suspension dans l'eau  
par transparence, une coloration verte.

ueillant la vapeur d'or condensée sur une  
mince, nous avons obtenu un dépôt d'une  
ourpre formée d'un mélange de chaux et

ces de la distillation de l'or ont été répé-  
ube de charbon en plaçant le métal dans  
graphite. De même que dans l'expérience  
voit nettement le métal fondre sous l'action  
ue, puis après 1 minute 30 secondes entrer  
La vapeur qui s'élève dans la nacelle ren-  
ie supérieure du tube qui est fortement  
complètement transparente, puis vient se  
les parties froides sous forme d'une véri-  
globules d'une extrême ténuité. Dans une  
ces, en chauffant 4 minutes avec un cou-  
npères sous 110 volts, nous avons distillé  
Dans la partie condensée, au milieu d'un  
e sphérules métalliques, on rencontre quel-  
staux d'or. Le lingot, examiné avec soin  
ice, était encore recouvert de ce voile noir  
rt nous avons parlé précédemment.

s conclure de nos expériences que l'or est  
nt volatil que le cuivre. En chauffant, en  
mêmes conditions, ces deux métaux, on  
re l'ébullition dans un temps beaucoup  
r le cuivre que pour l'or. De plus, à la  
fusion de la chaux, l'or est déjà volatil.

Nous rappellerons que, d'après MM. Krafft et Bergfeld, la différence entre le commencement de la vaporisation et le point d'ébullition dans le vide est la même que celle qui existe entre le point d'ébullition dans le vide et la température d'ébullition à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'or, commençant à donner des vapeurs dans le vide à  $1070^{\circ}$  et bouillant dans le vide à  $1800^{\circ}$ , aurait  $2530^{\circ}$  comme point d'ébullition à  $760^{\text{mm}}$ .

Les propriétés chimiques de l'or distillé sont les mêmes que celles de l'or martelé ou du métal fondu réduit en poudre fine. Son attaque, soit par l'eau régale, soit par l'eau de chlore, dépend de la ténuité de l'échantillon mis en expérience. Il en est de même de l'attaque par le fluor ou par un mélange d'acide sulfurique chaud et de permanganate de potassium. De telle sorte que l'or pulvérent, produit par la condensation brusque de sa vapeur, ne nous a fourni aucune réaction capable d'indiquer l'existence d'une variété allotropique de ce métal.

*Distillation des alliages d'or et de cuivre.* — Les alliages d'or et de cuivre, étudiés jusqu'à la température de  $1064^{\circ}$ , forment des solutions homogènes en toutes proportions. La courbe de fusibilité de ces alliages a été donnée par Roberts-Austen (<sup>1</sup>).

Nous avons préparé un alliage de cuivre et d'or à 10 pour 100 de ce dernier métal. Nous en avons chauffé au creuset  $100^{\text{g}}$  pendant 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 70 volts. Une partie du métal a été volatilisée ; il ne restait, après l'expérience, qu'un culot de  $77^{\text{g}}$  qui présentait la composition suivante : cuivre, 89,02 ; or, 11,33. Une autre expérience, faite dans un tube de charbon avec  $39^{\text{g}}$  de l'alliage à 10 pour 100, nous a donné, après 5 minutes, un culot renfermant : or, 10,72 pour 100 ; cuivre, 89,09.

---

(<sup>1</sup>) ROBERTS-AUSTEN, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVII, 1900, p. 105.



périences ont été faites avec un alliage de l'or. Un culot de 46<sup>g</sup>, qui avait perdu 2<sup>g</sup> par creuset, renfermait pour 100, après l'ébullition et 49 de cuivre. Une autre expérience, faite avec de 28<sup>g</sup>, à 50 pour 100, dans un tube de platine pendant 7 minutes, nous a laissé 23<sup>g</sup> d'alliage, 7,02 d'or et 42,81 de cuivre. Tous ces résultats concordants et nous remarquerons que dans ces alliages de cuivre et d'or, à 10 et à 50 pour 100, nous fournit toujours la même conclusion : l'or est volatilisé en quantité beaucoup plus grande que le cuivre. Le cuivre est donc notablement plus volatil que l'or.

*Or et d'étain.* — Les alliages d'or et d'étain présentent une grande complexité : Matthiessen (<sup>1</sup>), Neville (<sup>2</sup>), Laurie (<sup>3</sup>), Maey (<sup>4</sup>) en ont étudié un grand nombre. La courbe de fusibilité de ces alliages n'a pu être établie par Rudolf Vogel (<sup>5</sup>).

Les expériences poursuivies en collaboration avec Farrelley (<sup>6</sup>), nous avons démontré que l'étain, dans ces alliages, a un point de fusion très bas, présentant un point de fusion très élevé.

Nous avons préparé un alliage homogène d'étain et d'or pour 100 de ce dernier métal. Nous en avons

---

<sup>1</sup> ZN, *Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen*, t. CX, 1880, p. 190.

<sup>2</sup> NEVILLE, *On the freezing points of triple alloys of gold and tin* (*Journ. chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 936).  
<sup>3</sup> LAURIE, *On the existence of a compound of gold and tin* (*Phil. Mag.*, série, t. XXXIII, 1892, p. 94).

<sup>4</sup> MAEY, *Spez. Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen* (*Zeitschr. phys. Chem.*, t. III, 1901, p. 292).

<sup>5</sup> RUDOLF VOGEL, *Ueber Gold-Zinnlegierungen* (*Z. f. anorg. Chem.*, t. XL, 1902, p. 12).

<sup>6</sup> FARRELLEY, *Sur la distillation d'un mélange de l'or et de l'étain* (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1659).

chauffé 200° dans un creuset pendant 3 minutes avec un courant de 500 ampères sous 70 volts. D'abondantes vapeurs se sont dégagées; on les a recueillies sur le tube froid et sur les parois d'une cloche en verre mince. Après l'expérience, le culot pesait 185<sup>g</sup> et sa composition était la suivante: or 41,08; étain 59,72. Par distillation, l'alliage s'était enrichi en or, si bien que l'étain, quoique difficilement volatil, possède un point d'ébullition inférieur à celui de l'or.

Une deuxième expérience a été faite dans les mêmes conditions, mais pendant 4 minutes; il ne restait, dans le creuset, que 149<sup>g</sup> de métal qui avaient pour composition: or 45,90; étain 53,80. Ici encore l'étain a distillé plus rapidement que l'or.

*Pourpre de Cassius.* — Il est assez curieux de remarquer que la poudre condensée, soit sur le tube, soit sur la cloche, possède la même couleur pourpre que les auréoles qui entouraient les petits globules d'or condensés sur la chaux du four électrique à une certaine distance du creuset. Cette auréole pourpre était de l'oxyde de calcium anhydre coloré par de l'or. C'est un nouveau pourpre préparé par volatilisation de l'or et par fixation de sa vapeur sur la chaux.

Mais revenons à notre distillation de l'alliage or et étain. Lorsque le mélange de vapeurs d'or et d'étain sort à l'état gazeux du couvercle du four électrique, l'étain brûle au contact de l'air et donne de l'oxyde d'étain intimement mélangé à la vapeur d'or sur laquelle l'air atmosphérique n'a pas d'action. La substance, recueillie sur la cloche, possède la composition suivante:

Sn O<sup>2</sup> : 49,15; Ca O : 36,93; Au : 9,90.

Cette composition, variable pour chaque expérience, dépend de la quantité de chaux et de métaux volatilisés dans notre four électrique. Mais cette substance possède

du pourpre de Cassius, et, débarrassée de la  
traitement à l'acide chlorhydrique étendu,  
sur les couvertes de la porcelaine, la colora-  
nue.

elle méthode de préparation nous a permis,  
t de l'or en présence de différents oxydes,  
pourpres variés.

fondue avec de l'or, au four électrique, se  
pâle et, par distillation du mélange, puis  
tion des vapeurs, on obtient un pourpre plus  
cé. L'or en excès, restant au milieu de l'alu-  
et qui a filtré au travers de cet oxyde, présente  
rès nets en octaèdres réguliers.

la magnésie fondue est colorée par l'or en  
ndensation du mélange de vapeurs d'oxyde  
onne un pourpre foncé d'une teinte orangée.

fondue se colore aussi en rose ou en violet  
la vapeur d'or et, distillée au four électrique,  
rd de la zircone blanche et bientôt un pour-

ond avant le point d'ébullition de l'or, de  
liquide, à cause de sa densité, tombe dans  
le. Aussitôt que le métal entre en ébullition,  
ement de toute la masse pâteuse se produit.  
ments intérieurs de silice ont pris une teinte  
is que la partie supérieure fondue est colorée  
et contient de petits globules d'or. La va-  
sée sur la cloche de verre, fournit un pourpre  
belle couleur.

ences confirment les idées de Debray sur la  
du pourpre de Cassius (<sup>1</sup>). Ce savant avait  
ce pourpre ne formait pas une combinaison

---

*Note sur le pourpre de Cassius (Comptes rendus,  
p. 1025).*

définie, mais n'était qu'une laque d'étain colorée par de l'or en poudre très fine.

*Solubilité du carbone dans l'or, à son point d'ébullition.* — Nous avons déjà fait remarquer que, dans les expériences précédentes, lorsque l'or était maintenu en pleine ébullition dans un vase de charbon, la surface du métal après refroidissement était souvent recouverte d'une couche de graphite. Il semblait donc qu'à haute température, ce métal pût dissoudre une certaine quantité de carbone. Pour nous en assurer, nous avons maintenu 150<sup>g</sup> d'or en pleine ébullition dans un creuset de charbon, et nous avons plongé le tout dans l'eau froide. Dans ces conditions, on voit, au moment de sa solidification, des gaz sortir du culot métallique, puis, si l'on examine ce culot refroidi, on trouve à la partie supérieure, dans quelques géodes creusées par le départ des gaz, une petite quantité de cristaux hexagonaux de graphite qu'il nous a été facile de caractériser par leur transformation en oxyde graphitique et pyrographitique. La grande différence de densité entre le graphite et l'or explique le départ des cristaux de carbone et fait comprendre pourquoi ils se rencontrent toujours à la partie supérieure du lingot.

Enfin, en attaquant le métal par l'eau régale, il nous est resté une petite quantité de cristaux de graphite dont certains étaient tellement tenus qu'ils possédaient le mouvement brownien.

SUR L'ÉBULLITION DE L'OSMIUM, DU RUTHÉNIUM, DU PLATINE,  
DU PALLADIUM, DE L'IRIDIUM ET DU RHODIUM.

La méthode industrielle, employée aujourd'hui pour la séparation des différents métaux de la famille du platine, est à peu de chose près celle qui a été indiquée par Wollaston <sup>(1)</sup>; mais la fusion du platine dans un four en

---

(1) WOLLASTON, *Transactions philosophiques*, 1819 et *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. XLI, 1829, p. 403.

oyen d'un chalumeau alimenté par l'oxygène, fusion indiquée par l'a rendu très facile le travail du platine. Cette méthode a permis de fondre le platine, la présence du silicium et d'étudier aussi la fusion des différents métaux de cette famille. On a ainsi reconnu que le palladium était soluble dans le platine, et que le rhodium et l'iridium se fondent dans les mêmes conditions de difficulté. Nous tenons à rappeler l'importance de ce procédé, qu'il a permis de fondre de nombreux échantillons en platine iridium pour la Commission internationale du mètre. Les recherches de Deville et Debray ont pu fondre l'osmium considéré le plus réfractaire, grâce à l'emploi de l'arc électrique<sup>(4)</sup> a obtenu la fusion du ruthénium, dans les conditions où il était considérée comme étant insignifiante.

La température, fournie par le chalumeau oxygène, n'est pas suffisante pour fondre ces deux métaux. Comme il s'agit de métaux réfractaires comme l'osmium ou le ruthénium, l'arc électrique ne pouvait plus être employé. L'addition de l'hydrogène dans l'oxygène, ou l'addition d'eau, c'est-à-dire un milieu oxydant, provoque un grand nombre de réactions. Au lieu d'employer un arc électrique puissant, on utilise un arc électrique faible, et, dans ce cas, il se dégage d'une façon cons

---

(4) DEBRAY, *Du platine et des métaux qui se dissolvent dans le platine*, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI, 1859.

(5) DEBRAY, *De la métallurgie du platine et de ses alliages* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI, 1859, p. 57).

(6) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 577.

torrents d'hydrogène, de vapeurs de calcium, une certaine quantité d'oxyde de carbone et l'on obtient ainsi un milieu réducteur. De plus, la température de l'arc, étant beaucoup plus élevée que celle du chalumeau oxhydrique, nous permettait de poursuivre plus loin cette étude.

*Osmium.* — 100<sup>g</sup> d'osmium ont été placés dans le creuset en charbon de notre four électrique en présence d'un tube froid qui servait à condenser les vapeurs métalliques. La première expérience a été faite avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant une durée de 4 minutes. Sur le tube froid, on a recueilli une très petite quantité d'osmium distillé sous forme de gouttelettes, mais les fragments métalliques, disposés dans le creuset, n'ont pas pris l'état liquide; la partie supérieure de ces fragments était simplement arrondie par un commencement de fusion. La même expérience a été répétée avec un courant de 600 ampères pendant 5 minutes. La fusion du métal est partielle, mais une partie notable a été volatilisée et il en a distillé 16<sup>g</sup>,5.

Cette expérience est reprise avec 150<sup>g</sup> d'osmium, sur lequel on a fait agir l'arc fourni par un courant de 700 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Dans ces conditions, l'osmium a été entièrement fondu, est entré en ébullition et l'on en a volatilisé 29<sup>g</sup>. Le métal restant dans le creuset présente l'aspect d'une fonte brillante, est cassant et renferme des cristaux très nets de graphite. L'analyse de cet osmium nous a donné pour 100: graphite 3,89 et 3,97. En cassant ce métal, on trouve à l'intérieur de quelques géodes des chapelets de petits octaèdres microscopiques de forme très régulière.

Cette expérience a été répétée sur un échantillon de 16<sup>g</sup> placé dans une nacelle de graphite au milieu d'un tube de charbon, chauffé dans notre four électrique. La fusion et l'ébullition de l'osmium se sont produites avec la même netteté.

Sur le tube froid, on a recueilli de nombreuses gouttelettes dont la surface est tantôt brillante et tantôt bleuée, et enfin des lames cristallines présentant souvent la forme de petits cubes.

Cet osmium renfermait une petite quantité d'or qui a été volatilisée dès le début de l'expérience et qui nous a donné, au contact de la chaux, la couleur pourpre indiquée précédemment.

*Ruthénium.* — 150<sup>g</sup> de ruthénium ont été placés dans notre creuset et chauffés pendant 3 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts. Le métal a parfaitement fondu, puis est entré en ébullition et 16<sup>g</sup>, 5 ont été distillés. Le culot métallique renferme, après l'expérience, 1,8 pour 100 de graphite. Autour du creuset, dans la chaux fondue, on trouve de nombreuses gouttelettes et quelques petites masses grises irisées formées de cristaux microscopiques. Certains de ces cristaux présentent nettement l'apparence de trémies cubiques. Quelques fragments un peu plus gros, dont les contours sont fondus, présentent l'aspect des pépites de platine.

Une autre expérience, dans laquelle on a chauffé 150<sup>g</sup> de ruthénium pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, nous a donné une volatilisation de 10<sup>g</sup>.

Le métal, condensé sur le tube froid et séparé de la chaux volatilisée par un traitement à l'acide acétique, fournit de nombreuses sphérules ayant l'aspect du vieil argent et quelques lamelles minces recouvertes de cristaux microscopiques. La chaux fondue est colorée en gris et même en noir par la vapeur de ruthénium et, sur les électrodes, on recueille des globules métalliques, d'un rouge vineux et une poudre noire qui ne renferme pas l'azote. L'ébullition de ce métal est plus difficile à obtenir que celle du platine: son point d'ébullition est compris entre celui de ce dernier métal et celui de l'osmium.

*Platine.* — Nous avons eu déjà l'occasion de démontrer que le platine, chauffé dans notre four électrique, entrainait facilement en ébullition. Dans une première expérience au sujet de la préparation du graphite foisonnant, nous avons amené, en quelques minutes, 400<sup>g</sup> de platine à l'ébullition avec un courant de 450 ampères sous 60 volts (1). Dans d'autres expériences sur quelques propriétés de la chaux en fusion, 50<sup>g</sup> de platine ont été portés à l'ébullition au milieu de la chaux fondue (2).

150<sup>g</sup> de platine ont été chauffés dans notre creuset avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes : 12<sup>g</sup> ont été volatilisés. La même expérience, répétée avec le même poids de ce métal pendant 6 minutes 30 secondes, nous a donné une volatilisation de 19<sup>g</sup>. Cette ébullition du platine, que nous avons répétée dans des conditions très variées, se fait toujours avec une grande régularité. Le métal liquide distille avec la même facilité que l'eau portée à 100°.

Après refroidissement, le platine restant dans le creuset renferme du graphite foisonnant, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Le métal présente des géodes provenant de dégagements gazeux et quelques-unes sont tapissées de petits cristaux métalliques.

On rencontre souvent, sur les parois graphitées du creuset, une couche grise de petits globules et de petits cristaux cubiques microscopiques. La matière condensée sur le tube froid, après traitement par l'acide acétique étendu, fournit de nombreuses gouttelettes et parfois de petites lamelles brillantes cristallines.

La chaux fondue qui entoure le creuset est colorée en gris foncé et les parois du four présentent des gouttes plus ou moins grosses ayant l'aspect de pépites possédant

---

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 608.

(2) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 136.



cristallins dont les extrémités sont arrondies ces gouttes présentent l'apparence pâteuse en voie de cristallisation.

— Ce métal, qui a été fondu par Deville et en du chalumeau à gaz d'éclairage et à air, par eux au chalumeau oxyhydrique.

On les ont été chauffés au moyen d'un couple sous 110 volts pendant 2 minutes. Ils passent rapidement en fusion, puis en ébullition et se volatilisent avec la plus grande facilité. Le creuset a été saturé de carbone et recouvert de cristaux de graphite. Autour du creuset, la chaux est colorée en noir; à une certaine distance du creuset de nombreux cristaux métalliques présentant souvent l'aspect cristallin. On rencontre aussi dans ces sphères remplies de petits cristaux. Enfin, sur le métal traité par l'acide acétique, on observe une tache noire très ténue, de nombreux globules microscopiques.

Dans une expérience, 150<sup>g</sup> de palladium ont été fondus avec un courant de 500 ampères. Le métal, mouillé la paroi de charbon, dissout et enfin entre en ébullition tranquille. La vapeur se condense sur le tube froid et sort par le haut. On donne passage aux électrodes. Il s'agit de cette expérience, 9<sup>g</sup>,63 de palladium. La vapeur qui se trouve à une certaine distance du creuset est colorée en noir.

Dans un four électrique un culot de 150<sup>g</sup> de palladium saturé de carbone et qu'on le laisse refroidir, on monte à la surface et la recouvre de cristaux superposés. Puis, lorsqu'une croûte s'est formée, on entend des craquements secs, la croûte se fendille et il sort çà et là des gouttes

brillantes de métal fondu et des champignons cristallins plus foncés. La surface du métal possède une couleur verte à reflets irisés et présente des dendrites à angles droits et des cristallisations confuses.

Sur le tube, on trouve un feutrage de très petits cristaux, mélangé de sphérules métalliques.

*Iridium.* — 150<sup>g</sup> de métal ont été chauffés 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. Dès qu'il est liquide, le métal mouille le creuset, dissout du carbone, puis distille régulièrement. En 5 minutes on a distillé 9<sup>g</sup> d'iridium. Par refroidissement, il roche et fournit un métal dur qui, cependant, se lime assez bien. La surface du métal est parfois cristalline et présente en quelques points de l'iridium filiforme. Il contient 2,80 pour 100 de graphite et se brise sous le choc.

Nous avons recueilli sur le tube froid une couche métallique de couleur bleue, formée de gouttelettes et de cristaux microscopiques.

*Rhodium.* — La première expérience de distillation de ce métal a été faite dans un four à tube de charbon. 5<sup>g</sup> de rhodium étaient placés dans une nacelle de graphite et un tube de cuivre, traversé par un courant d'eau, était disposé au-dessus de cette nacelle suivant l'axe même du tube de charbon. La partie inférieure du tube était chauffée extérieurement par l'arc électrique dans notre four en chaux. On a chauffé pendant 1 minute 30 secondes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, mais les conditions de la chauffe ne sont plus comparables à celles des expériences précédentes. Après 30 secondes de chauffe, le métal était fondu, entré en ébullition et l'on voyait des vapeurs bleues se déposer sur le tube froid. Après l'expérience, on recueille sur le tube un métal brillant à reflets parfois bleutés, recouvert d'un amas de fines gouttelettes et de petits cristaux prismatiques. Autour de la nacelle, et sur la paroi du tube de charbon, on trouve aussi de petits groupes confus de cristaux.

150<sup>g</sup> de rhodium ont été chauffés avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 4 minutes. Le métal a fondu, puis est entré en ébullition. Il a distillé 4<sup>g</sup> de rhodium. Mais, avant la fin de l'expérience, le creuset s'est cassé et le métal liquide a coulé dans la chaux fondue. Ce rhodium a été affiné et a fourni un métal brillant qui se limait avec facilité. A la surface du lingot, se rencontraient quelques cristaux et du rhodium filiforme.

La même expérience a été répétée sur 150<sup>g</sup> de métal et a fourni une distillation de 6<sup>g</sup>,1 de rhodium. Le culot renfermait alors 2,19 pour 100 de graphite. Le métal condensé sur le tube froid présentait une surface chagrinée, formée par un feutrage de très petits cristaux mélangés de globules plus brillants.

Enfin 150<sup>g</sup> de rhodium ont été chauffés avec le même courant pendant 5 minutes et ils ont perdu par distillation 10<sup>g</sup>,2. Dans cette dernière expérience le bas du lingot métallique fondu était recouvert de fines aiguilles de métal cristallisé.

Le Tableau suivant résume les expériences comparables de nos recherches sur l'ébullition des métaux de la famille du platine :

|              | Poids. | Temps. | Ampères. | Volts. | Métal<br>distillé. |
|--------------|--------|--------|----------|--------|--------------------|
|              | g      | min.   |          |        |                    |
| Osmium....   | 100    | 4      | 500      | 110    | 0                  |
|              | 100    | 6      | 500      | 110    | 16,5               |
|              | 150    | 5      | 700      | 110    | 29                 |
| Ruthénium.   | 150    | 5      | 500      | 110    | 10                 |
| Platine..... | 150    | 5      | 500      | 110    | 13                 |
| Palladium..  | 150    | 5      | 500      | 110    | 9,6                |
| Iridium .... | 150    | 5      | 500      | 110    | 9                  |
| Rhodium...   | 150    | 5      | 500      | 110    | 10,2               |

En terminant l'exposé de cette étude il nous reste un devoir agréable à remplir, celui de remercier M. G. Matthey, de Londres, qui a eu la bienveillance de mettre à notre disposition les échantillons coûteux de ces métaux

rare. Notre étude n'a été possible que grâce à son aimable intervention.

ÉBULLITION ET DISTILLATION DU NICKEL, DU FER, DU MANGANÈSE,  
DU CHROME, DU MOLYBDÈNE, DU TUNGSTÈNE ET DE L'URANIUM.

Nous avons étendu nos recherches sur la distillation des corps simples aux métaux de la famille du fer.

*Nickel.* — 150<sup>g</sup> de métal pur ont été chauffés dans notre four électrique pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts. La distillation commence après 1 minute et les vapeurs sortent en abondance par les ouvertures qui laissent passer les électrodes. Après l'expérience, on recueille sur le tube froid un enduit métallique qui a moulé exactement les stries d'étirage du tube de cuivre. La surface interne de ce dépôt est brillante, tandis que la surface externe est grise. Examiné au microscope, le nickel distillé est formé d'un amas de très petits cristaux qui, lorsque la couche atteint une certaine épaisseur, forme des arborescences dont les pointements sont terminés par de fines gouttelettes. Cette structure tient à la rapidité de l'opération qui, en juxtaposant ces petits cristaux, finit par former des groupements dont l'extrémité fond sous le rayonnement intense de l'arc. Lorsque la distillation est rapide, le dépôt métallique est mélangé d'une certaine quantité de chaux. Tout autour du creuset, on rencontre de nombreuses gouttelettes métalliques dont quelques-unes contiennent des géodes tapissées intérieurement de petits cristaux.

La quantité de métal distillé a été de 56<sup>g</sup> en tenant compte du poids de carbone fixé par le nickel. Dans une autre expérience, 200<sup>g</sup> de métal ont été chauffés avec le même courant pendant 9 minutes et, dans ce laps de temps, la distillation du métal a été totale.

*Fer.* — La distillation du fer, qui a été réalisée dans un très grand nombre d'expériences, présentait une nouvelle

effet, aussitôt que le fer carburé, chauffé et de charbon, est amené à l'état liquide, il s'échappe une grande quantité de gaz, ainsi que l'ont établi de nombreux expérimentateurs. Un peu avant son ébullition, ces gaz, en se dégageant tumultueusement, produisent une effervescence très vive qui projette sous forme de nombreuses gouttelettes.

Pour rendre compte de ce phénomène en plaçant le lingot, au milieu d'un tube de charbon traversé électriquement, un lingot de fer d'une cinquantaine de grammes. On chauffe ensuite, avec un arc électrique, le tube avec un courant de 500 ampères sous-tendant quelques minutes. Le métal fond rapidement, mouille la nacelle de charbon et forme une surface parfaitement horizontale. Mais, après quelques instants, sa température continuant à s'élever, des bulles de gaz viennent crever à sa surface, puis une abondante pluie de gouttelettes se produit et à la troisième minute, le liquide restant se calme et la bullition tranquille. Nous avons repris cette expérience opérant avec 150<sup>g</sup> de fer pur, placé dans le tube, et, en multipliant les expériences, nous avons constaté, en chauffant avec un courant de 500 ampères et 100 volts, quelle quantité de métal était produite par ce dégagement brusque de gaz. Les lingots métalliques, pesés après le départ des gaz, ont donné les chiffres suivants :

| 2.               | 3.               | 4.               | 5.              |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 100 <sup>g</sup> | 109 <sup>g</sup> | 105 <sup>g</sup> | 99 <sup>g</sup> |

Par conséquent, nous pouvons donc admettre que le culot de métal, produit par le rapide dégagement de gaz, produit dans les conditions identiques, pèse environ 104<sup>g</sup>.

En tenant compte de ce fait, nous prenons 150<sup>g</sup> de fer et que nous chauffons pendant 5 minutes, avec un courant de

même intensité que précédemment, le culot restant ne pèse plus que 90<sup>g</sup>. Ce qui nous donne un minimum de métal distillé d'environ 14<sup>g</sup>. Nous aurons l'occasion du reste de revenir sur ce sujet dans de prochaines recherches à propos de la solubilité du carbone dans le fer.

Lorsque l'on veut distiller du fer, on peut aussi diminuer cette effervescence en portant lentement la fonte de son point de fusion à son point d'ébullition.

Après cette distillation, on recueille sur le tube froid un feutrage de petits cristaux brillants, d'un gris clair, qui ne tardent pas à s'agglomérer si la chauffe se prolonge. Le métal distillé se moule sur le tube et en épouse complètement la forme. On rencontre parfois, au milieu du produit distillé, des faisceaux de lamelles accolées comme soudées par la base et présentant l'aspect de fuseaux. Nous avons rencontré aussi des impressions carrées et un octaèdre qui paraissait formé de cristaux empilés, mais le plus souvent ces formes sont très vagues, car la condensation de la vapeur est beaucoup trop rapide pour permettre une cristallisation régulière. De plus, aussitôt que l'expérience est un peu longue, la chaux distille en même temps que le fer se condense sur le tube, puis fond sous l'action de la chaleur rayonnante et agit sur le métal. Enfin, lorsque le calcaire qui forme le four contient des sulfates, le métal distillé renferme une petite quantité de sulfure de fer.

Dans une autre série d'expériences, nous avons chauffé 825<sup>g</sup> de fonte pendant 20 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 110 volts; dans ces conditions, nous avons distillé 400<sup>g</sup> de fer.

*Manganèse.* — Jordan <sup>(1)</sup> a démontré depuis longtemps que le manganèse était volatil à la température des hauts fourneaux et nous avons fait voir, à propos de la préparation du carbure de manganèse <sup>(2)</sup>, que ce métal

---

<sup>(1)</sup> JORDAN, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 752.

<sup>(2)</sup> MOISSAN, *Le four électrique*, p. 327.

H. MOISSAN.

lé avec une grande facilité dans notre

2 manganèse à 2 pour 100 de carbone, able au four électrique, sont chauffés avec un courant de 500 ampères sous expérience et d'après le poids du culot r en carbone, il a distillé 80<sup>g</sup> de manganeste dans le creuset présente une surcouverte de graphite et sur laquelle se isses gouttes de fonte de manganèse à et d'apparence métallique. Sur le tube i un dépôt métallique formé d'un amas facettes brillantes et de petites masses ées. Autour du creuset, la chaux fondue t du métal, des réactions secondaires protoxyde de manganèse comme nous ntérieurement.

iploie du manganèse préparé par le pro- idt, complètement exempt de carbone, e 4 à 5 pour 100 de silicium, la fusion et luisent à des températures plus basses. présentent, comme la fonte carburée de tumultueuse.

0<sup>g</sup> de chrome ont été chauffés 5 minutes le 500 ampères sous 110 volts.

ait recouvert en partie d'une couche n mélange de chaux, d'oxyde double chrome et de métal en petits cristaux.

après traitement à l'acide acétique résenté de très petits cristaux d'appar- is, aussitôt que la croûte est un peu distillée est fondue et réduite par le ui reste dans le creuset est formée de : à cassure cristalline; 33<sup>g</sup> de chrome ns cette expérience.

*Molybdène.* — La distillation du molybdène est plus difficile à obtenir que celle des métaux précédents. En chauffant 150<sup>g</sup> de molybdène métallique dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, le métal n'était même pas fondu. L'expérience a été répétée avec le même poids de métal en employant un courant de 700 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes. Après refroidissement, on a reconnu que le métal avait bien fondu, mais qu'il pesait le même poids que précédemment. Sur le tube froid, nous n'avons recueilli qu'une faible couche de chaux distillée.

L'expérience a été reprise avec 150<sup>g</sup> de fragments de molybdène que l'on a chauffés pendant 20 minutes avec un courant de 700 ampères sous 110 volts.

Dans cette expérience, il a distillé 56<sup>g</sup> de molybdène.

La fonte qui restait dans le creuset après l'expérience était formée de carbure de molybdène à cassure brillante et cristalline. Pour examiner le résidu qui se trouve sur le tube froid, on l'a traité par l'acide acétique dilué pour le débarrasser de l'excès de chaux qui a distillé en même temps que le métal. Dans le résidu, on a trouvé quelques rares cristaux, dont quelques-uns présentaient l'apparence d'octaèdres et de cubes et quelques fragments métalliques hérissés de très petits cristaux.

Autour du creuset, on rencontrait des aiguilles de carbure de molybdène et sur les électrodes quelques gouttes métalliques qui, pendant le refroidissement s'étaient recouvertes d'un feutrage de cristaux d'acide molybdique.

Le molybdène fondu dissout, comme le fer, une grande quantité de gaz qu'il abandonne au moment de son ébullition.

*Tungstène.* — Lorsque l'on chauffe 150<sup>g</sup> de tungstène pendant 5 minutes avec un courant de 500 ampères sous 110 volts, ce métal, de même que le molybdène, n'est pas amené à l'état liquide.



H. MOISSAN.

chauffé 150° de tungstène pendant 20 minutes avec un courant de 800 ampères sous 110 volts. À température élevée, le métal est bien entré en ébullition nous n'en avons distillé que 25°.

La température du tungstène est le plus élevée de la famille du fer et de tous ceux que nous avons jusqu'ici.

Le tungstène restant après l'expérience était recouvert de tungstène. Le tube froid était recouvert d'un dépôt blanc qui, traité par l'acide acétique, a fourni de petits fragments métalliques. Certains présentent des angles droits et des arêtes nettes. D'autres globules, recueillis sur une plaque d'argent, nous ont présenté des géodes et des cristaux qui, au microscope, paraissent

150° de ce métal, chauffés dans un creuset avec un courant de 500 ampères sous 110 volts pendant 5 minutes, ont été amenés à l'état de fonte. On a répété la même expérience pendant 5 minutes avec un courant de 800 ampères sous 110 volts. Dans ces nouvelles conditions, le métal d'abord fondu, puis est entré en ébullition nous n'en avons distillé que 15°. La fonte restant dans le creuset a tous les caractères du carbure d'uranium. À température froide, nous avons obtenu un feutrage de tungstène formant une mince lame métallique qui, traitée par l'acide acétique, a pris la forme d'un dépôt blanc.

À 200°, on a chauffé 200° de métal avec un courant de 900 ampères sous 110 volts pendant 4 minutes, on a vu d'abondantes vapeurs de tungstène et brûler au contact de l'air en produisant de nombreuses étincelles.

Après le refroidissement, que le creuset ait été lavé, tout le métal avait distillé.

Un certain nombre des expériences que nous venons de décrire sont résumées dans le Tableau suivant, qui montre bien la différence des points d'ébullition des métaux de la famille du fer :

|                  | Poids.       | Temps          | Ampères. | Volts. | Métal<br>distillé. |
|------------------|--------------|----------------|----------|--------|--------------------|
|                  | <sup>g</sup> | <sup>min</sup> |          |        | <sup>g</sup>       |
| Nickel . . . . . | 150          | 5              | 500      | 110    | 56                 |
|                  | 200          | 9              | 500      | 110    | 200                |
| Fer . . . . .    | 150          | 5              | 500      | 110    | 14                 |
|                  | 825          | 10             | 1000     | 55     | 150                |
|                  | 800          | 20             | 1000     | 110    | 400                |
| Manganèse.       | 150          | 3              | 500      | 110    | 38                 |
|                  | 150          | 5              | 500      | 110    | 80                 |
| Chrome . . . .   | 150          | 5              | 500      | 110    | 38                 |
| Molybdène.       | 150          | 10             | 700      | 110    | 0                  |
|                  | 150          | 20             | 700      | 110    | 56                 |
| Tungstène .      | 150          | 20             | 800      | 110    | 25                 |
| Uranium . . .    | 150          | 5              | 500      | 110    | 0                  |
|                  | 150          | 5              | 500      | 110    | 15                 |
|                  | 200          | 9              | 900      | 110    | 200                |

#### DISTILLATION DES MÉTALLOÏDES.

Nous avons établi depuis longtemps que, parmi les métal­loïdes réfractaires, le bore et le carbone, chauffés à la haute température du four électrique et à la pression atmosphérique, passaient de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide. Au contraire, parmi les métal­loïdes, le titane, que nous avons pu préparer au four élec­trique <sup>(1)</sup>, prend, à cette haute température, l'état liquide. Nous avons démontré que, préparé par cette méthode nou­velle, le titane renfermait encore un minimum de 2 pour 100 de carbone.

*Volatilisation du titane.* — Nous avons utilisé, dans ces expériences, le dispositif décrit antérieurement et sur lequel nous ne reviendrons pas. 500<sup>g</sup> d'une fonte de titane,

---

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN, *Préparation et propriétés du titane* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 229).

ctrique et renfermant 3,2 pour 100 de  
auffés au four électrique avec un cou-  
s sous 110 volts pendant 5 minutes. Le  
e vapeur qu'à partir de la quatrième  
xpérience, le creuset renferme une  
ie supérieure a été nettement fondue,  
onservé l'horizontalité d'une surface  
de titane fondu avait grimpé le long  
rme d'une masse pâteuse qui tendait  
u du creuset. La surface de ce carbure  
ur jaunâtre et est recouverte d'une  
ide titanique. Au-dessous, la cassure  
re d'aspect brillant et les fragments  
ond du creuset sont soudés les uns aux  
ement fondus. D'après le poids de la  
i reste dans le creuset, et d'après la  
: qu'elle contient, nous n'avons distillé  
ide.

reuset et sur la chaux du four, on ren-  
dépôt jaune d'un azoture de titane.  
va se trouver aussi sur les électrodes.  
été fondue à l'intérieur du four, est  
aucoup plus clair.

, on trouve un dépôt brillant d'appa-  
roduisant exactement la forme du tube  
, de chaux plus ou moins colorée en  
ien de cette matière, au microscope,  
est fortement éclairée par un rayon de  
elle est formée de petits cristaux de  
jaunes d'azoture et de chaux soit  
llisée. Sur les parties du tube voisines  
on rencontre aussi de petits cristaux  
de titane. La formation d'azoture de  
ous surprendre étant donnée la facilité  
ne fixe ce métalloïde. On sait, en effet,

qu'une des grandes difficultés de la préparation du titane consiste dans sa puissante affinité pour l'azote et pour l'oxygène. A côté de ces lames minces de titane, on rencontre aussi de petites sphères de ce corps simple qui sont, le plus souvent, recouvertes d'une couche de chaux. En les traitant par l'acide acétique étendu, on voit que ces sphérules sont parfois hérissées de petits cristaux.

Nous avons répété l'expérience précédente avec 150<sup>g</sup> de titane carburé dans les mêmes conditions de temps et de courant. Nous avons obtenu une distillation de 11<sup>g</sup> de titane, ce qui est comparable à l'expérience précédente. Une autre expérience, d'une durée de 6 minutes, nous a donné une volatilisation de 17<sup>g</sup>.

Pour obtenir une distillation abondante, nous avons employé un courant plus intense. 300<sup>g</sup> de titane ont été chauffés pendant 7 minutes avec un courant de 1000 ampères sous 55 volts. Les vapeurs apparaissent après 3 minutes et elles sont abondantes à la cinquième minute. Le tube froid a été recouvert d'une croûte épaisse formée de chaux et de titane distillés. Les fragments de titane, placés dans le creuset, ont été complètement fondus, mais la masse du carbure, après refroidissement, présente encore une surface qui n'est pas horizontale comme pourrait la fournir une masse pâteuse de verre soulevée par de grosses bulles de vapeurs. Dans cette expérience, nous avons distillé 110<sup>g</sup> de titane.

Le mélange de titane et de chaux, condensé sur le tube froid, a été traité par l'acide acétique étendu pendant 48 heures, de façon à dissoudre la presque totalité de la chaux. Ce titane s'attaque lentement par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. De même l'acide azotique et l'acide sulfurique à chaud ne l'attaquent qu'avec difficulté. Ce titane se combine au chlore à la température de 340°, tandis que la fonte de titane, réduite en poudre très fine, devient incandescente dans le chlore à + 350°. Le titane

ble dans l'oxygène au rouge sombre. L'ensemble propriétés est donc comparable à celui que nous a donné la fonte de titane.

Il nous faut donc que le titane, bien qu'il ait un point de fusion très élevé, peut être distillé avec régularité sur tungstène et l'uranium.

Résumons dans le Tableau suivant les expériences effectuées :

| Poids. | Temps. | Ampères. | Volts. | Titane distillé. |
|--------|--------|----------|--------|------------------|
| g      | min    |          |        | g                |
| 150    | 5      | 500      | 110    | 9                |
| 150    | 5      | 500      | 110    | 11               |
| 150    | 6      | 500      | 110    | 17               |
| 150    | 7      | 1000     | 55     | 110              |

## CONCLUSIONS.

Ensemble de recherches nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Le titane peut être distillé avec facilité au four électrique lorsque sa vapeur est condensée sur un corps froid ; on peut obtenir un feutrage de cuivre filiforme et toutes les propriétés du cuivre ordinaire. A sa température d'ébullition, le cuivre dissout le graphite et ne se solidifie que par refroidissement.

Le titane fond rapidement au four électrique ; son point de fusion est supérieur à celui du cuivre et inférieur au point de fusion de la chaux. Par condensation sur un corps froid, sa vapeur produit de l'or filiforme et de petits cristaux microscopiques. Les propriétés de cet or sont les mêmes que celles du métal en poudre fine.

Dans les alliages d'or et de cuivre, dans les alliages d'or et de cuivre et l'étain distillent avant l'or. De plus, dans un alliage d'or et d'étain on obtient, par voie électrolytique, le pourpre de Cassius. Cette préparation est généralement employée pour obtenir des pourpres avec différents

oxydes tels que la silice, la zircone, la magnésie, la chaux et l'alumine.

Tous les métaux de la famille du platine sont rapidement fondus, puis portés à l'ébullition, dans notre modèle de four électrique, avec des courants qui varient de 500 à 700 ampères sous 110 volts. Si nous partons de 150<sup>g</sup> de métal, la fusion s'opère en 1 ou 2 minutes et l'ébullition régulière est atteinte avant 4 minutes. On recueille sur le tube de cuivre traversé par un rapide courant d'eau froide, qui se trouve au-dessus du creuset, des sphérules métalliques, des lames cristallines et le plus souvent un feutrage de très petits cristaux visibles seulement au microscope. Tous ces métaux liquides dissolvent du carbone qu'ils abandonnent par le refroidissement sous forme de graphite. Le plus difficile à distiller de tous ces métaux est l'osmium. Le palladium, qui est plus facilement fusible que le platine, ne paraît pas plus volatil que le platine ou le rhodium.

Les métaux de la famille du fer ont des points d'ébullition très différents. Le manganèse est le plus volatil de tous et sa distillation se fait avec facilité avant celle de la chaux. Après lui vient le nickel, dont l'ébullition paraît assez tranquille; puis le chrome, qui distille avec régularité sous l'action d'un courant de 500 ampères sous 110 volts. L'ébullition du fer est plus difficile à obtenir et elle est précédée d'un dégagement tumultueux des gaz que ce métal dissout avec tant de facilité. Cependant, en employant des courants plus intenses et après que cette première effervescence est calmée, l'ébullition du fer se produit avec régularité. En 20 minutes, avec un courant de 1000 ampères sous 110 volts, nous avons distillé 400<sup>g</sup> de fer.

L'uranium a un point d'ébullition plus élevé que celui du fer; la distillation ne s'obtient qu'avec des courants de 700 ampères sous 110 volts après 5 minutes de chauffe.

contraire le molybdène et le tungstène sont beaucoup difficiles à porter à l'ébullition et nous n'avons pu arriver à une ébullition régulière de ce dernier métal avec un courant de 700 ampères sous 110 volts dans une expérience d'une durée de 20 minutes.

Poussière cristalline obtenue dans toutes ces expériences, par condensation de la vapeur métallique, possédant les mêmes propriétés chimiques que le métal réduit en poudre fine.

En cet ensemble de recherches, nous pouvons tirer la conclusion qu'il n'existe plus de corps réfractaires. Les substances qui subsistent à la température de l'arc électrique sont volatilisées. Parmi les métalloïdes, le carbone et le silicium à température très élevée passent, à la pression ordinaire, de l'état solide à l'état gazeux. Le titane fond, se distille. Tous les métaux, par une élévation de température suffisante, sont d'abord liquides, puis prennent l'état gazeux avec facilité.

Il se trouve justifiée cette phrase écrite par Berzelius (1) : « Selon moi, les substances les plus simples et les plus réfractaires ne résisteraient pas à cette action si l'on pouvait l'augmenter à un degré convenable. »

#### TEMPÉRATURE DU SOLEIL.

Ensemble d'expériences sur la distillation des métalloïdes et des métaux nous conduit à une autre conclusion tout aussi importante.

On sait quelles difficultés présente la détermination de la température de la surface solaire et combien les astronomes et les physiciens sont peu d'accord sur ce sujet.

D'après Waterston, cette température serait de 9 à 10 millions de degrés, d'après le père Secchi de 1 à 2 millions,

---

BUFFON, *Minéraux*, t. III, p. 147.

d'après Ericsson de 2 millions. Il est bien certain que ces températures parurent illogiques.

Les expériences de Pouillet, de Soret, de Desains, puis la discussion de Vicaire fixèrent cette température du Soleil de  $1398^{\circ}$  à  $1700^{\circ}$  C. Les déterminations de la constante solaire de M. Crova s'ajoutèrent à celles de Pouillet, puis les expériences, poursuivies par notre confrère M. Violle, vinrent apporter sur ce point de nouvelles conclusions.

Par deux méthodes différentes, M. Violle fut amené à conclure que la température moyenne probable de la surface solaire était comprise entre  $2000^{\circ}$  et  $3000^{\circ}$  C. (<sup>1</sup>).

Plus récemment, M. W.-L. Wilson vient de publier des recherches sur ce sujet. En appliquant à ses déterminations le coefficient de transmission de Langley, lorsque le Soleil est au zénith et en le comparant à celui de Rosetti, la température de la surface solaire serait de  $6085^{\circ}$  absolus. En admettant aussi que la perte due à l'absorption par l'atmosphère solaire fût de un tiers, la température du Soleil serait de  $6863^{\circ}$  absolus (<sup>2</sup>).

Sans avoir la prétention de résoudre une question aussi difficile, nos expériences y apportent cependant une modeste contribution.

Aussitôt après sa découverte de l'analyse spectrale, Kirchhoff établit que le Soleil contenait du sodium, du calcium, du baryum, du magnésium, du fer, du chrome et du zinc. Plus tard, Angström et Thalen indiquèrent l'existence dans le Soleil de l'hydrogène, du manganèse, puis de l'aluminium; Sir Norman Lockyer, celle du calcium, du strontium, du cérium, du plomb et du potassium.

(<sup>1</sup>) VIOLLE, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, 1874, p. 1425 et 1816; t. LXXIX, 1874, p. 746; t. LXXXII, 1876, p. 662, 727 et 896.

(<sup>2</sup>) WILSON, *The effective temperature of the Sun* (*Proceedings of the Royal Society*, t. LXIX, 1902, p. 312).



professeur à l'Université de Baltimore, représente le spectre solaire au moyen des réseaux, a vu que les rayons lumineux et ultra-violet plus de 1000 et ont un tiers environ présentait des coïncidences avec les raies des éléments terrestres.

En incidences, les raies solaires les plus fortes coïncident avec celles des éléments qui forment la Terre. De sorte que Rowland a pu admettre que la température du Soleil, présente le même spectre.

Dans ses recherches, d'autres corps ont été signalés dans le spectre solaire, M. Hasselberg y a rencontré les raies étudiées spectroscopiques de Thalen, de sorte que les études de M. Hasselberg, ont établi que le spectre se trouve surtout dans les couches les plus superficielles de la sphère solaire.

La méthode de l'analyse spectrale est assez simple et permet de constater l'existence dans le spectre de simples qui sont nommés avant même qu'ils aient été trouvés à les rechercher à la surface de la Terre. L'hélium, caractérisé par son spectre à la fois par M. Janssen et par Sir Norman Lockyer, a été trouvé dans un certain nombre de minéraux par Sir William Ramsay.

Ces faits nous démontrent donc que la Terre est formée d'éléments communs. Cependant, il ne faut pas oublier que le spectre solaire ne nous donne la composition moyenne du Soleil, mais seulement la composition de son atmosphère et des couches superficielles voisines de sa surface.

L'analyse spectrale de la chromosphère est poursuivie au moyen de spectrographes enregistreurs, à l'Observatoire de Meudon, par M. Janssen, et par d'autres savants. Nous ne pouvons qu'enrichir la Science de faits nouveaux.

savons cependant assez aujourd'hui pour composition chimique des couches extérieures, il est semblable à celle de la croûte ter-

est bien vraisemblable que le Soleil, à cause de la grande quantité de chaleur qu'il rayonne, ne contient pas seulement de matières gazeuses et qu'il possède un noyau solide ou liquide (<sup>1</sup>). Nous venons de voir que, par l'arc gazeux, au moyen de l'arc électrique, tous les corps simples ou composés que l'on peut obtenir à la terre sont fondus. Or la température maximum de l'arc électrique mesurée par M. Violle et reconnue voisine de la température de fusion, tous les corps connus sont fondus. Par suite la température du Soleil ne saurait être au-dessus de 3500°. Mais, nos expériences faites à la pression atmosphérique, il va sans doute que des pressions plus grandes pourront modifier les températures d'ébullition des différents corps simples. Seulement ces températures seront loin des chiffres beaucoup trop élevés indiqués par les autres auteurs et oscilleront vraisemblablement entre les chiffres de Wilson 6590°C. et ceux de M. Violle compris entre 3000° et 3000°C. en se rapprochant vraisemblablement des derniers.

---

<sup>1</sup> Sur la constitution physique du Soleil (Congrès physique de Paris, t. III, 1900, p. 471).

## I PRÉPARATION DU THORIUM

H. MOISSAN ET HÖNIGSCHMID

---

qui découvrit la thorine, et le métal. Il a essayé la formation des composés halogénés double de potassium et de thorium anhydre. La réaction a lieu dans un tube de verre, le produit est pulvérulent, gris, qui, écrasé, prenait l'aspect métallique. Il est facilement attaquée par l'acide azotique, même par les acides azotiques dilués. L'oxyde se dissout dans ce dernier. C'est la pensée d'obtenir ainsi le métal et de l'oxyde. Nous avons constaté que la réaction est impraticable, car dans les mêmes conditions, aussi fa-

il se servait Berzélius de terres rares; de plus, il opère qu'il obtenait un métal. Actuellement, outre les métaux mentionnés.

Plus tard, Chydenius (<sup>2</sup>) rep

---

*Met. Acad. Handl.*, 1829, p. 1.

*de Phys.*, t. CXIX, 1863, p. 43.  
64.

riences de Berzélius, en réduisant, lui aussi, le chlorure de thorium, par le potassium ou le sodium. Il obtint une poudre grise soluble dans l'acide azotique, très difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui tendrait à prouver que son produit contenait peu de thorium et probablement une forte proportion des métaux voisins.

Plus récemment, en 1882, Nilson <sup>(1)</sup> reprit l'étude de cette question et employa le premier de la thorine absolument pure. Mais, se basant sur les observations qu'il avait faites pendant ses travaux précédents sur le glucinium, il jugea impossible d'obtenir un chlorure anhydre pur, à cause de son action sur la porcelaine. D'autre part, l'observation de Chydénius, concernant l'infusibilité du chlorure de thorium à l'air, infusibilité causée par sa décomposition, le détourna de l'électrolyse. Il fut ainsi ramené à la méthode de réduction par le sodium du chlorure double de thorium et de potassium, préparé selon un procédé déjà indiqué par Berzélius. Ce procédé consiste à dissoudre dans l'acide chlorhydrique la thorine hydratée, puis à ajouter à la solution du chlorure de potassium dans les proportions correspondantes au composé  $\text{ThCl}_4, 2\text{KCl}$ . On évapore ensuite à sec, et l'on chasse les dernières traces d'eau en chauffant presque au rouge dans un courant de gaz chlorhydrique. Le chlorure ainsi préparé est une poudre blanche presque totalement soluble dans l'eau. Craignant avec raison l'action que ce chlorure fondu exerce sur le verre, Nilson opérait la réduction dans un cylindre de fer bien fermé, dans lequel il avait placé des couches superposées de chlorure double de thorium et de potassium, de chlorure de sodium et de sodium métallique.

Le produit obtenu est une poudre métallique grise, présentant au microscope l'aspect cristallin. D'après

---

(<sup>1</sup>) NILSON, *Ber. d. chem. Ges.*, 1882, p. 2537.

ET HÔT

plus  
oxyde  
ossible  
üss (²)  
ans ur  
it cont  
que la  
paré, d  
le, pre  
ns reci  
courar  
ai, tra  
insolu  
cluant  
e, le m  
cément  
actuan  
de éta  
analyse  
nous a  
e thor  
indica  
de ce  
les rés  
s dans  
29 de ]  
donn

Tr

... 6'

... 3'

façon

---

1883, p

XIV, 1.

1905, p.

été placé dans un creuset de fer fermé par un couvercle vissé. Nous y avons ajouté un grand excès de sodium, 10 fois la quantité nécessaire, et du chlorure de potassium, le tout en couches superposées. Le creuset a été chauffé pendant 15 minutes dans un four préalablement porté au rouge.

Nous avons espéré que le sodium en excès pourrait dissoudre le thorium et le laisser cristalliser par refroidissement, mais nous n'avons jamais trouvé dans le sodium surnageant que très peu de thorium. Le thorium est à peu près insoluble dans le sodium. Il ne dépose pas de cristaux nets, mais le sodium a cependant acquis la propriété de noircir au contact de l'air et d'être plus facilement altérable.

Après la séparation du sodium en excès, une attaque par l'alcool absolu enlève le reste du métal alcalin et un dernier traitement par l'eau dissout le chlorure de potassium. Le métal ainsi obtenu est une poudre grise dans laquelle on distingue au microscope les fragments bien métalliques à cassure cristalline et des portions oxydées. Le métal et son oxyde sont toujours mêlés très intimement, et une séparation mécanique est impossible, les poids spécifiques du thorium et de la thorine étant très voisins. En outre, on rencontre souvent des globules de métal entourés d'oxyde, ce qui rend difficile l'attaque complète par l'acide chlorhydrique.

Le métal, provenant de plusieurs préparations, nous a toujours donné des quantités variables d'oxyde.

L'analyse a été faite de la façon suivante : le métal est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré au bain-marie ; après dissolution, il reste un résidu d'un gris noir ; on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et l'attaque s'achève immédiatement. Le résidu devient d'un blanc jaunâtre ; il est composé uniquement d'oxyde et l'on n'a pas à craindre, dans ces conditions, qu'une faible portion n'en

AN ET HÖNIGSCHEM

ion obtenue est e  
par l'acide oxaliq  
ds d'oxyde obten

correspond à l'u

donné 0<sup>8</sup>,050 d'  
. 15,2 pour 100  
de l'oxalate, 0<sup>8</sup>,31

de est due à l'acti  
ndant la manipula  
e creuset, ou qui  
d'eau n'a pu être  
pulation, car le ch  
cristaux; une for  
e très hygroscopie  
cause d'impureté  
ous avons tenté  
naires ont montré  
conditions à une  
descence. Nous p  
erait peu sensible  
ite de la façon su  
coudé et fermé à  
blorure de thoriu  
introduit à la part  
dans l'hydrogène,  
ube, le sodium a  
blorure sublimé d  
à la température  
cautions, nous n'  
de, et la teneur e

---

. *Comptes rendus*, t.

non seulement d'un échantillon à l'autre, mais même dans les diverses parties d'un même échantillon.

Nous avons ainsi déterminé des teneurs en oxyde de quelques échantillons :

|                        | I.          | II.         | III.        | IV.  |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|------|
| ThO <sup>2</sup> ..... | 11,3 p. 100 | 7,4 p. 100  | 5,1 p. 100  | 3,08 |
| Th .....               | »           | 92,9 p. 100 | 95,6 p. 100 | »    |

Le métal se présentait toujours sous forme de croûtes d'un aspect bien métallique et brillant.

Il ne nous a pas été possible, dans ces expériences, de diminuer au delà de 3 pour 100 la teneur en oxyde du métal ainsi préparé. L'analyse suivante montre que le résidu insoluble dans l'eau régale est constitué par de l'oxyde de thorium pur.

0<sup>g</sup>,041 de ce résidu ont été dissous complètement à chaud dans l'acide sulfurique; la solution a été précipitée par l'acide oxalique, et l'oxalate formé, dissous dans l'oxalate d'ammoniaque et précipité par l'acide azotique, a donné après calcination 0<sup>g</sup>,041 de ThO<sup>2</sup>.

Les propriétés du thorium, préparé par réduction du chlorure, ont été très bien décrites par M. Nilson, nous n'y reviendrons pas. Nous avons constaté en outre que, lorsqu'on le pulvérise finement dans un mortier d'agate, il s'enflamme spontanément. Ce phénomène peut également se produire pendant la dessiccation à l'étuve à 120°. Aussi, pour l'analyse, nous l'avons toujours lavé à l'alcool, puis séché à 100° dans un courant d'hydrogène.

L'étude des procédés de Berzélius et de Nilson, et nos recherches personnelles, nous ont montré qu'il est impossible, quelles que soient les conditions, d'obtenir du thorium pur en réduisant par les métaux alcalins le chlorure de thorium anhydre ou le chlorure double de thorium et potassium.

On obtient toujours le thorium mélangé d'oxyde dont



SAN ET HÖN

naissée accie

ous ont con  
lectrolyse.

orium se c

mais il pe

ation. Nous

1 électrolyte

age de chlc

.

tité de ch

de verre d'

ompe à m

ement du v

du fixe d'or

r du gaz ca

t l'on y pro

otassium se

ThCl<sup>4</sup>). Le

s avoir fail

élangé. Pen

faible déga

t à une légè

oxyde de th

lorure dou

de porcelai

e; à la ten

le vase ét

are de sodic

uis n'arrêten

étaient for

pour éviter

r un couver

aient les éle

e. L'intens

était voisine de  $3^{\text{a}},5$  sous une tension de 110 volts. Ce courant suffisait pour maintenir au rouge l'électrolyte fondu au préalable par l'élévation de température du four à résistance. L'opération était arrêtée après une durée d'une demi-heure ou trois quarts d'heure de marche, car le creuset était rapidement hors d'usage.

Après refroidissement et dissolution dans l'eau de l'électrolyte solidifié, le métal restait sous forme d'une masse spongieuse entourant la cathode et présentant un aspect bien métallique. Certaines portions très brillantes paraissaient cristallisées et le grossissement du microscope ne permettait pas d'y distinguer de l'oxyde.

Pourtant ce métal en contenait encore, ainsi que le prouvent les analyses citées plus loin. Il faut en chercher l'origine dans l'attaque du verre pendant la préparation du chlorure double et dans l'attaque de la porcelaine pendant l'électrolyse, ainsi que dans l'altération du bain sous l'action de l'air dont le courant d'azote ne le préservait pas complètement. L'oxyde ainsi formé dans l'électrolyte fondu restait emprisonné entre les lamelles métalliques déposées à la cathode.

Nos essais pour remplacer le vase de porcelaine par un vase de métal n'ont pas abouti. Le platine et le nickel sont attaqués par le chlore dégagé et les creusets en charbon sont rapidement désagrégés : nous avons poursuivi nos essais dans les vases en porcelaine en cherchant à diminuer l'attaque par une durée moins longue de l'opération. Nous avons cherché à supprimer les autres causes de formation de l'oxyde par les dispositions suivantes :

Pour obtenir un électrolyte exempt d'oxyde, nous avons placé, dans le tube en verre d'Iéna contenant le chlorure de thorium à sublimer, une feuille de platine roulée, exactement appliquée contre les parois : le tube de verre était placé lui-même dans un tube de porcelaine où l'on pouvait faire le vide. Dans ces conditions le verre ne

ous la pression atmosphérique, la nacelle de platine, contre la pression, peut être retiré facilement.

dans une nacelle de capacité nécessaire de c'était introduit dans uait le vide avant de flectrolyte exempt d'oxygène pendant l'électrolyse de creuset, un tube e dans un four à résistances à leurs extrémités dans un serpentin bouchons de liège scellant le passage des électrodes d'arrivée et de section à 20 minutes de porcelaine était plus ce fait s'explique par la température du bain que la plus élevée.

s ainsi conduites nous ont la teneur en oxygène. Ce métal est plus oxydant que l'acide chlorhydrique que celui par le sodium. L'oxydation se fait en effet contre l

*du métal préparé par électrolyse*

at donné 0<sup>5</sup>,047 Th O<sup>2</sup> i  
et 0<sup>6</sup>,326 Th O<sup>2</sup> par précipitation.

nt donné 0<sup>5</sup>,018 Th O<sup>2</sup> i  
et 0<sup>6</sup>,387 Th O<sup>2</sup> par calcination.

III. 0<sup>g</sup>,348 métal ont donné 0<sup>g</sup>,019 ThO<sup>2</sup> insoluble dans l'eau régale et 0<sup>g</sup>,338 ThO<sup>2</sup> par calcination de l'oxalate de thorium.

IV. 0<sup>g</sup>,398 métal ont donné 0<sup>g</sup>,031 oxyde insoluble dans l'eau régale et 0<sup>g</sup>,419 ThO<sup>2</sup> par calcination de l'oxalate.

|                        | I.   | II.   | III. | IV.  |
|------------------------|------|-------|------|------|
| Th.....                | 86,4 | 95,45 | 85,5 | 92,5 |
| ThO <sup>2</sup> ..... | 14,2 | 5,13  | 14,2 | 7,9  |

L'insuccès de nos tentatives pour obtenir le métal pur par réduction ou par électrolyse nous a conduits à rechercher s'il ne serait pas possible de purifier par fusion le métal obtenu par les procédés précédents.

En effet, au cours d'une électrolyse, dans laquelle un arc s'était probablement produit entre l'anode et le métal foisonnant autour de la cathode, nous avons obtenu des grains métalliques malléables parfaitement fondus, d'une couleur d'un blanc d'argent, qui, dissous dans l'acide chlorhydrique, ne laissaient pas de résidu d'oxyde et présentaient les réactions caractéristiques du thorium pur.

Cette observation nous permettait d'espérer que la fusion du métal ne se produirait pas à une température trop élevée, et nous avons essayé de la réaliser dans un tube de porcelaine de Berlin à l'abri de l'air. Le métal, aggloméré en pastilles, était placé sur une nacelle de magnésie. Le tube de porcelaine, relié à une trompe à mercure, était chauffé dans un four électrique à résistance d'Heræus; un manchon de verre fermé par une lame à faces parallèles, mastiqué sur l'une des extrémités du tube refroidie par un serpentin de plomb que parcourait un courant d'eau froide, permettait de suivre l'opération. La température était mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique Le Chatelier placé au voisinage immédiat de la nacelle. Vers 1440°, le ramollissement du tube de porcelaine qui commençait à s'aplatir a mis fin à l'expérience sans que nous ayons observé le moindre changement d'aspect de la pas-

DISSAN ET HÖNIGSC

point de fusion de  
pérature de  $1440^{\circ}$   
au moyen du four  
été rempli d'oxyde  
cavité a été creusé  
y avons placé un  
avons recouverte  
cercle de charbon a  
deux minutes au m  
té progressivemen  
s. Après refroidis  
d'oxyde fendillée  
astille métallique;  
ns pu isoler quelq  
à ceux que nous  
ctrolyse.

osons de reprend  
nouvelles en évit

us avons montré  
nés du thorium,  
permettait pas d'ob  
our 100 d'oxyde m  
s.

até ensuite que les  
t pas donner de n  
névitable des vases  
blendu, souvent en  
que l'oxyde conten  
écaniquement inte  
nement de leur déj  
a four électrique n  
emiers essais la fu  
métal pur.

---

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU POINT CRITIQUE DE L'HYDROGÈNE;

PAR M. K. OLSZEWSKI.

En 1891, j'ai décrit une méthode <sup>(1)</sup> permettant de déterminer la pression critique de l'hydrogène. En 1895, c'est-à-dire trois ans avant la liquéfaction de l'hydrogène par Dewar, j'ai employé la même méthode, que j'avais appelée *méthode de la détente*, pour la détermination de la température critique et du point d'ébullition de l'hydrogène <sup>(2)</sup>. Cette méthode de détermination du point critique des gaz a été décrite par E. Mathias, en 1904, dans son Ouvrage intitulé : *Le point critique des corps purs*. Comme il s'est glissé une erreur dans la partie historique de cet Ouvrage, je me permets de la rectifier. A la page 107 se trouve le passage suivant : « Cette méthode, qu'on peut appeler *méthode de la détente*, a été employée par Wroblewski dès 1882 (cité par Dewar, *Weekly evening meeting*, Friday, January 20, 1899, Royal Institution) et a été reprise par K. Olszewski, en 1895, dans le but de déterminer la température et la pression critiques de l'hydrogène. » Ce passage demande une rectification, car c'est Cailletet qui, déjà en 1877, a employé le premier la détente comme moyen de liquéfaction des gaz. En 1883, Wroblewski et moi, nous avons repris simultanément, et indépendamment l'un de l'autre, le même procédé pour liquéfier l'hydrogène au moyen de l'oxygène liquide.

(<sup>1</sup>) K. OLSZEWSKI, *Rozpr. Akad.*, t. XXIII, 1891, p. 385; *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXXIX, 1895, p. 199.

(<sup>2</sup>) K. OLSZEWSKI, *Rozpr. Akad.*, t. XXIX, 1895, p. 404; *Wied. Annal.*, t. LVI, 1895, p. 133; *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XL, 1895, p. 202.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VIII. (Juin 1906.)

s de ces recherches ont été  
*lus de l'Académie des Sc*  
 le Cracovie en 1884. On n  
 une mention de l'emploi d  
 ur la détermination du poi  
 à 1895, date à laquelle j'ai  
 is haut, où j'ai montré, p  
 es recherches effectuées sur  
 thylène, que, pendant la c  
 pression, des traces de liq  
 forme d'un brouillard, au  
 e à sa valeur critique.

s'était servi souvent, dans  
 températures très basses, c  
 aillechort, et il prétendait  
 ait de meilleurs résultats que  
 lont je me servais toujours.  
 coefficient de dilatation de  
 rablement au voisinage de  
 n thermomètre à hydrogè  
 ces mesures. Des recher  
 cavers (<sup>2</sup>), moi (<sup>3</sup>) et d'a  
 ypothèse n'était nullemen  
 n thermomètre à hydrogèr  
 ien à la mesure de températ  
 épassé en précision que par  
 loyé et préconisé pour la p  
 ewski avait essayé de mesure  
 t, la température de l'hydro

---

*Ann. de Chim. et de Phys.*, t.  
 1888, *Phil. Trans.*, t. CC, 1902,  
 KI, *Wied. Annal.*, t. XXXI, 1887,

KI, *Bull. intern. Acad. Crae.*, 18  
 1.

de sa détente à la pression atmosphérique et il avait trouvé <sup>(1)</sup> le point d'ébullition de l'hydrogène à  $-223^{\circ}$ , c'est-à-dire de  $29^{\circ},5$  plus élevé que le chiffre trouvé par Dewar, Travers et Jacquerod. Cette différence considérable montre que, pendant les essais de Wroblewski, l'hydrogène n'était pas liquéfié ou que son thermoélément est impropre à des mesures de ce genre.

*Température critique de l'hydrogène.* — La méthode que j'ai préconisée en 1895 pour la détermination de la température critique de l'hydrogène se base sur la mesure de la résistance électrique d'un fil de platine au moment de la détente adiabatique de l'hydrogène tombant d'une pression élevée, jusqu'à la pression critique ( $20^{\text{atm}}$ ) et ensuite jusqu'à la pression atmosphérique.

On a trouvé comme résultat :

|                                                 |                   |
|-------------------------------------------------|-------------------|
| Pression critique (apparition du brouillard) .. | $20^{\text{atm}}$ |
| Température critique .....                      | $-234^{\circ},5$  |
| Température d'ébullition .....                  | $-243^{\circ},5$  |

Le thermomètre à résistance, employé pendant ces essais, a été comparé au thermomètre à hydrogène aux températures de  $0^{\circ}$ ,  $-78^{\circ},2$ ,  $-182^{\circ},5$  et  $-208^{\circ},5$  et il a été établi que les variations des résistances ne sont pas proportionnelles à celles des températures, mais qu'elles diminuent rapidement; et, comme la courbure du tracé n'était qu'insignifiante, j'ai supposé que l'erreur occasionnée par l'extrapolation de températures au-dessous de  $-208^{\circ},5$  n'était pas assez petite. Les expériences faites quelques années plus tard par Dewar, Travers et Jacquerod, ainsi que par moi-même, ont démontré que cette manière de voir n'était pas du tout justifiée, ce qui prouve que toutes les mesures obtenues au moyen de l'extrapolation sont à considérer comme établies sur des

---

<sup>(1)</sup> WROBLEWSKI, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien*, t. XCVII, II, a, 1888, p. 1379.



sardées. D'après la détermination des mesures très exactes de T. J. adopter comme très approché le point d'ébullition de l'hydrogène que j'ai faites en 1902 au manomètre à volume constant (le manomètre à très petite capacité), bien que la précision celles de Trav. de la même valeur du point d'ébullition, n'en différant que de quelques centièmes.

La différence entre les résultats obtenus pour les points d'ébullition, dans les conditions que m'ont données mes travaux, est notable; elle s'élève à 9°. D'ailleurs, aussi lorsque, trois ans après, j'ai fait la mesure au moyen d'un thermomètre, bien qu'il eût à sa disposition (50 cm<sup>3</sup>) d'hydrogène liquide, j'avais (1) le chiffre — 238° en centigrades.

Le chiffre est de 14°, 5 plus élevé que celui de 9°; ce qui est dû à ce que j'avais indiqué que la différence est due à l'extrapolation, car les mesures de platine sont très exactes dans des conditions de détente de l'hydrogène. La correction du thermomètre tombe à la température d'ébullition.

---

<sup>(1)</sup> *Proc. Chem. Soc.*, 1898, p. 146.  
*Chem. News*, t. LXXXIV, 1901,

Après avoir construit en 1902 des appareils <sup>(1)</sup> qui me permettent de préparer plusieurs centimètres cubes d'hydrogène liquide, j'ai répété les mesures de résistance précédemment décrites, à la température de l'hydrogène bouillant et j'ai trouvé des nombres qui concordaient parfaitement avec ceux que je viens d'indiquer, c'est-à-dire une diminution de résistance de 64,1 pour 100.

Cette concordance démontre incontestablement que, dans mes essais de 1895, l'hydrogène était liquéfié en quantité suffisante pour refroidir le thermomètre à résistance de platine jusqu'au point d'ébullition de ce gaz, point qui se trouve à  $-252^{\circ},5$ .

Cette concordance permet aussi de corriger mes déterminations du point critique de l'hydrogène, en substituant l'interpolation à l'extrapolation. La graduation du thermomètre de platine peut être représentée de la manière suivante :

| Température<br>(à échelle d'hydrogène). | Résistance.         |
|-----------------------------------------|---------------------|
| 0                                       | ohms                |
| 0                                       | 100                 |
| — 78,2                                  | 80                  |
| — 182,5                                 | 52,3                |
| — 208,5                                 | 45,3                |
| — 252,5                                 | 35,9 <sup>(2)</sup> |

A chaque degré de la température, entre  $-208^{\circ},5$  et  $-252^{\circ},5$ , correspond 0,2136 ohm.

Au moment de la détente de l'hydrogène à la pression

<sup>(1)</sup> K. OLSZEWSKI, *Bull. Acad. Cracovie*, mai 1903. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XII, 1903, p. 196.

<sup>(2)</sup> Le fil de platine employé pour ces recherches a été donné comme chimiquement pur; mais la manière dont il se comportait pendant les mesures de la résistance électrique indiquait le contraire. Deux échantillons de fil de platine, provenant de la maison, Heraeus en 1903 ont donné un résultat différent. La résistance tombait de 100 ohms à 0° à 2,55 ohms à  $-252^{\circ},5$ .

e, la résistance du thermomètre était  
culant, au moyen de l'interpolation  
ui correspondait à cette résistance  
—  $240^{\circ},8$  qui est à considérer comme  
ritique de l'hydrogène corrigée et,  
c'est la seule valeur qui ait été tu  
t par voie expérimentale.

se basant sur la loi de la concordance  
et en prenant comme constantes cel  
—  $234^{\circ}$  pour celle de la températu  
gène, Witkowski (1) a calculé la tem  
i du phénomène Joule-Kelvin pour  
ivé au chiffre de —  $46^{\circ},2$ .

substituant à la constituante —  $234^{\circ}$   
le —  $241^{\circ}$ , on obtient pour la tempé  
chiffre —  $87^{\circ}$ , qui ne diffère pas be  
 $80^{\circ},5$ , trouvé dans mes expériences

#### NOUVELLE DÉTERMINATION DE LA PRESSION DE L'HYDROGÈNE.

s mon travail de 1891, que je vien  
, au moyen de la méthode de la d  
on critique de l'hydrogène était de 2  
ectué une nouvelle série d'essais p  
ne pression par une autre méthode  
pparition et la disparition du ménisc  
Comme ces essais n'étaient pas pul  
ble (à part une courte communic  
2), je veux en exposer ici brièvement

---

WITKOWSKI, *Rozpr. Acad.*, t. XXXV, 1898,  
. OLSZEWSKI, *Rozpr. Acad.*, t. XLI, 1901, p.  
*cad. Cracovie*, 1901. — *Ann. de Chim. et*  
818.

.-W. TRAVERS, *Experimentelle Untersuch*  
hweig, 1905, p. 263.

On soumet l'hydrogène enfermé dans un tube d'un appareil de Cailletet, à une pression de  $12^{\text{atm}}$ , en prenant soin de le refroidir extérieurement à l'aide d'hydrogène liquide qui se trouve dans un vase à vide non argenté. Après la liquéfaction de l'hydrogène à un volume de  $2^{\text{cm}^3}$  à  $3^{\text{cm}^3}$ , on plonge le vase à vide dans l'hydrogène liquide de manière que la pointe inférieure du petit tube touche à peine la surface de l'hydrogène liquide; on augmente la pression, en tournant la vis de l'appareil de compression jusqu'à la disparition du ménisque à l'intérieur du tube. On diminue ensuite la pression jusqu'à la réapparition du *ménisque* de l'hydrogène liquide, en tournant lentement la vis dans le sens contraire. Les essais furent répétés 20 fois de suite et l'on marquait chaque fois les pressions indiquées par le manomètre métallique au moment où le ménisque disparaissait et réapparaissait; les chiffres ont été ensuite corrigés par la comparaison du manomètre employé avec un manomètre à air. On a trouvé les valeurs suivantes :

Pression au moment de la disparition du ménisque.  $15^{\text{atm}}$

Pression        »        de l'apparition        »        .  $13^{\text{atm}},4$

Il résulte de ces essais que la pression de l'hydrogène se trouve située entre  $13^{\text{atm}},4$  et  $15^{\text{atm}}$ .

En cherchant la cause de la différence de  $5^{\text{atm}}$  entre les résultats anciens et nouveaux, je me suis convaincu que cette différence doit être attribuée d'une part à l'imperfection du manomètre métallique et, d'autre part, aux erreurs des mesures pendant la brusque détente, erreurs occasionnées par les oscillations du ressort du manomètre. Il faut cependant remarquer que cette correction de la pression critique n'a aucune influence sur la détermination de la température critique de l'hydrogène ( $-240^{\circ},8$ ), étant donné que les mesures ont été effec-

OLSZEW

que, c  
l carac  
) , en s  
empéri  
nant p  
n criti  
la temp  
re que  
olution  
compr  
t, au m  
es criti  
aparées  
ces. Vo  
par W

Co

leswki :  
in 1888.  
um, 3  
240\*, 4

oncord  
on, il se  
fluence  
lcul q  
que le  
ons de  
'auteur  
ance d  
905, l  
on long  
t il a

ern. Aca  
tgsber.

des constantes critiques, citées plus haut, n'était qu'un hasard, vu que le travail de Wroblewski renfermait, à part les erreurs de calcul, encore un grand nombre d'autres inexactitudes.

---

## RECHERCHES SUR L'IONISATION DES VAPEURS SALINES;

PAR M. GEORGES MOREAU.

---

### INTRODUCTION.

Le présent travail est la suite de mes recherches sur la conductibilité électrique des flammes chargées de sel, publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 7<sup>e</sup> série, t. XXX. Avant d'aborder la description des nouvelles expériences, je veux rappeler les résultats principaux obtenus jusqu'ici dans l'étude de l'ionisation des flammes salées.

I. La conductibilité de la flamme d'un bec Bunsen augmente quand celle-ci est chargée de sel par pulvérisation d'une solution. L'accroissement est considérable avec les sels *alcalins* et *alcalino-terreux*. Il est très faible ou irrégulier avec les autres sels et les solutions acides.

Pour une flamme alcaline de concentration fixe, le courant, d'abord proportionnel à la force électromotrice, croît ensuite plus lentement, sans cependant atteindre une valeur limite qui caractériserait un *courant de saturation* analogue à celui qu'on obtient par les gaz ordinaires ionisés. Avec des forces électromotrices élevées, la courbe du courant se relève même, indiquant qu'une

par chocs se superpose à l'ionisation primitive  
lusoire la recherche d'un courant limite. (Tufts

teindre cette limite, on trouve, avec un champ  
suffisamment intense, que le courant est pro-  
portional à la racine carrée de la concentration de la  
pulvérisée. (Loi d'Arrhénius.) Il varie peu avec  
l'acide du sel, mais notablement avec le métal : il  
varie dans le sens des poids atomiques de la série cæ-  
sium, sodium, lithium, thallium.

Le phénomène d'ionisation, correspondent des  
mobilités définies. La mesure de celles-ci fournit  
pour l'ion positif un nombre indépendant de la concen-  
tration : la flamme égal à  $80\text{ cm}^2$  par seconde pour un  
champ de  $1\text{ volt}$  par centimètre. Pour l'ion négatif, la  
mobilité croît à mesure que la concentration diminue :  
pour le potassium elle passe de  $660\text{ cm}^2$  à  $1300\text{ cm}^2$   
quand la concentration de la solution pulvérisée varie  
de  $\frac{1}{358}$  de molécule par litre d'eau. Avec le  
lithium, de  $800\text{ cm}^2$  à  $1280\text{ cm}^2$  quand la concentration  
varie de  $\frac{1}{16}$  de molécule.

Une molécule de sel fournit ainsi deux ions de  
mobilités différentes : l'ion positif étant plus gros que  
l'ion négatif. Le calcul de la vitesse d'un ion de la grosseur  
d'un atome d'hydrogène ou d'oxygène à  $2000^\circ$  dans  
un gaz analogue à celui d'une flamme donne  
une valeur de même grandeur que la mobilité positive,  
qu'on est conduit à attribuer à l'ion positif une  
mobilité comparable à celle d'un atome et à l'ion négatif une  
mobilité inférieure. Puisque seulement le métal et non  
l'acide du sel influe sur la grandeur de la conduc-  
tivité, il est naturel d'admettre que le premier fournit  
les ions positifs : on a émis l'idée que l'atome du métal se  
dissocie et donne un corpuscule négatif pendant que le  
reste de la molécule est chargé positivement. Les expé-

riences récentes de J.-J. Thomson (*Philos. Magaz.*, t. X, 1905) ont prouvé *la réalité* de cette dissociation en montrant qu'à l'état solide ou à l'état de vapeur les métaux alcalins : rubidium, sodium, alliage de potassium et de sodium, rayonnent des corpuscules négatifs.

Dans la flamme, le corpuscule séparé de l'atome du métal constitue le noyau de l'ion négatif, tandis que le reste de la molécule forme l'ion positif. Le corpuscule négatif peut, du reste, former seul l'ion négatif pendant la majeure partie de son chemin libre et s'alourdir ensuite de poussières salines entraînées dans la flamme en nombre croissant avec la concentration, de sorte que les mobilités négatives observées ne sont que des moyennes, d'ailleurs fort élevées, attendu que durant sa vie corpusculaire la vitesse de l'ion est énorme. Dans une flamme salée, au voisinage de la cathode, on observe toujours une chute notable de potentiel : les corpuscules produits dans cette région seront lancés dans le reste de la flamme avec une énorme vitesse et ioniseront les molécules salines. Cette ionisation par chocs augmentera avec la chute cathodique, c'est-à-dire avec la force électromotrice qui fournit le champ : on s'explique ainsi l'accroissement continu du courant avec le champ électrique et l'impossibilité d'obtenir un courant limite.

*Nouvelles recherches.* — On peut se demander s'il est possible de provoquer l'ionisation d'un sel alcalin à une température inférieure à celle d'une flamme. H.-A. Wilson a montré (*Philos. Transact.*, 1899) qu'une perle de sel marin fournit dans un courant d'air à 1000° des ions dont les mobilités furent trouvées égales à 26<sup>cm</sup> pour l'ion négatif et 7<sup>cm</sup>, 2 pour l'ion positif.

J'ai pu réaliser l'ionisation à moins de 1000° et étudier les ions formés jusqu'à 15°. Mes observations sont résumées dans le Mémoire suivant divisé en trois parties :

#### I. Étude de l'ionisation.



de des mobilités et de la recombinaison de l'énergie d'ionisation.

# I. — ÉTUDE DE L'IONISATION.

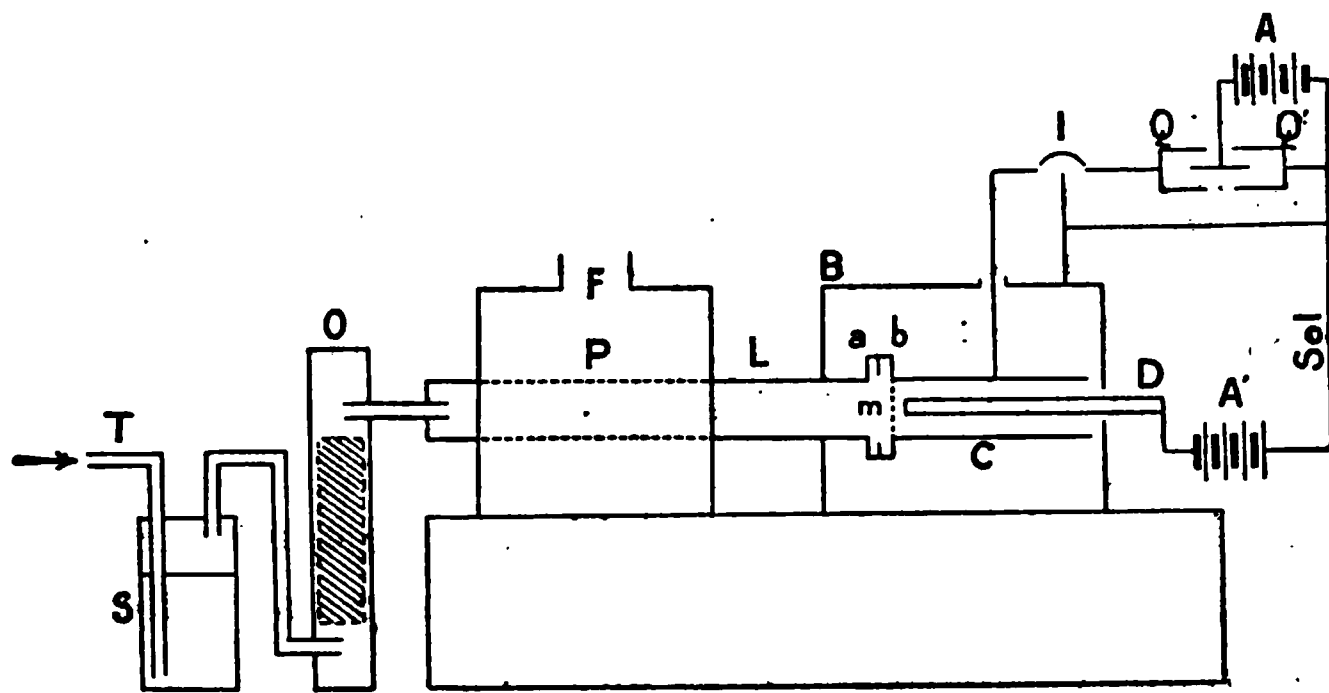
airant d'air à débit constant traverse dans laquelle il se charge d'un ion. On le regarde comme proportionnel à la solution. Il parcourt ensuite est chauffé au rouge à la sortie du champ électrique d'un condensateur. L'électromètre mesureur de charge. L'électromètre dévie, c'est-à-dire que les charges positives et négatives ont été séparées. En fait, on vérifie qu'elles ne sont pas dues à l'ionisation de celui-ci et de la lampe à incandescence du tube, mais qu'elles sont dues au sel qui s'est vaporisé.

*Appareil et méthode d'observation.* — La lampe à eau entre en T (fig. 1) de sorte que, sur une hauteur de 10<sup>cm</sup>, un courant d'air traverse une solution saline. Après avoir traversé une solution, il est rempli d'ouate qui arrête les gros ions dans le tube de porcelaine P. Ce tube a 30<sup>cm</sup> de long. Il est chauffé sur un fourneau en terre réfractaire par un bec de gaz. Un couple mesure la température.

Sortie du tube P, le courant gazeux passe dans un tube en plomb L en communication avec le sol. Puis un condensateur cylindrique dont les armatures sont C et D, disposé de sorte que le sol qui sert d'écran. La lampe est isolée de L par le procédé suivant. Les deux tubes sont fixées des re-

nite  $a$  et  $b$  de 2<sup>mm</sup> d'épaisseur percées d'un trou central égal au diamètre des tubes. Elles sont appliquées l'une contre l'autre par de vis des pression. L'étanchement est obtenu grâce à une rondelle mince de mica placée entre les rondelles d'ébonite. Avec cette disposition, on a un très bon isolement jusqu'à 170° pour le courant gazeux.

Fig. 1.



L'armature centrale  $D$  est supportée de l'extérieur par un pied à vis isolé à l'ébonite et mobile parallèlement à l'axe de l'appareil. Une batterie d'accumulateurs  $A'$  charge  $D$  à un potentiel variable  $V$ . Une toile métallique  $m$  limite le champ du condensateur.

La mesure du courant d'ionisation se fait au moyen d'un électromètre Curie dont l'une des paires de quadrants  $Q'$  est constamment au sol et l'autre paire  $Q$  reliée à l'armature extérieure  $C$  et à un condensateur plan étalon qui n'est pas indiqué sur la figure et dont la capacité permettra d'évaluer les charges. L'aiguille est maintenue à un potentiel qui peut s'élever jusqu'à 80<sup>volt</sup>, au moyen des accumulateurs  $A$ . Un commutateur  $I$  met  $Q$  et  $C$  au sol ou les isole.

L'observation est faite ainsi :

On lance le courant d'air dans l'appareil, et, lorsque la

température du tube P est constante, on relie l'électrode D à la batterie A' qui la charge au potentiel V que nous supposons positif. On isole alors Q et C primitivement au sol. Grâce au champ électrique du condensateur, les charges positives sont recueillies par C et l'aiguille de l'électromètre dévie. On note le temps  $\tau$  exigé pour une déviation de 150<sup>div</sup> de l'échelle de l'électromètre, déviation qui correspond à un potentiel  $V_0$  du système C, Q, connu par une graduation préalable de l'électromètre :  $V_0$  est toujours inférieur à 1<sup>volt</sup>.

Si  $\gamma$  est la capacité du système C, Q et du condensateur plan qui lui est adjoint, on a pour la charge  $i$  reçue en une seconde :

$$i = \frac{\gamma V_0}{\tau}.$$

On fait une observation semblable avec le courant gazeux ayant traversé le dissolvant pur, et l'on a par différence le *courant d'ionisation*  $i$  dû au sel.

La relation entre  $i$  et V peut être ainsi étudiée pour des régions différentes du courant gazeux, c'est-à-dire à des températures décroissantes en allongeant progressivement le tube L, de façon à éloigner le condensateur de la région incandescente du tube. Dans le sens des températures croissantes, on est limité par l'isolement des plaques  $a$  et  $b$ . Je n'ai pas dépassé 170° pour une température du tube égale à 900°.

*Relation entre  $i$  et V.* — Pour interpréter les résultats, il est utile de déterminer théoriquement la forme de la relation entre  $i$  et V dans l'hypothèse d'une ionisation du sol, c'est-à-dire en admettant que dans la région incandescente la vapeur saline fournit des centres chargés positifs et négatifs en égale quantité, qui servent de noyaux à des ions qu'on observe dans le courant gazeux.

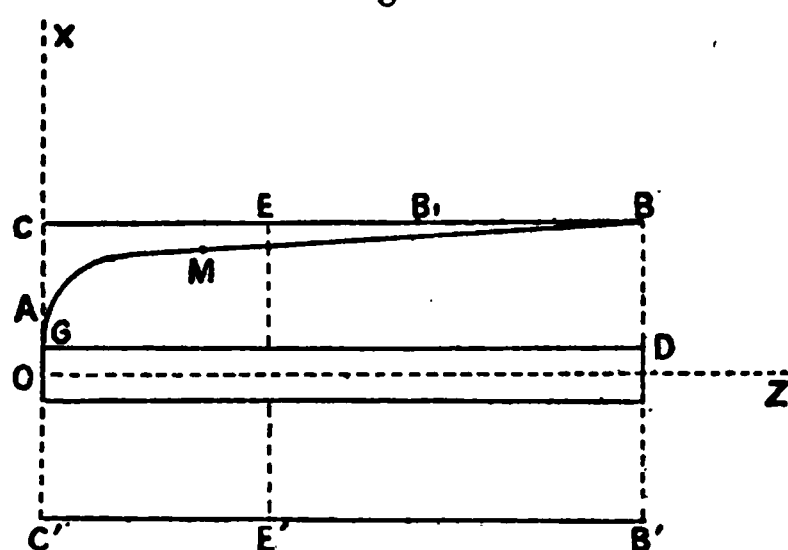
L'observation du courant d'ionisation dans une région du courant gazeux doit être faite dans des conditions

telles que les températures des tranches extrêmes soient voisines. Il est difficile de maintenir à une température constante par un chauffage extérieur une région étendue, car pour la précision des mesures il faut un débit assez élevé. Il est plus avantageux de donner au condensateur une longueur assez petite pour que la température moyenne puisse être considérée sans erreur sensible comme celle de l'ensemble, mais assez grande pour que les charges recueillies sous faible potentiel  $V$  puissent être évaluées exactement.

Afin d'établir une relation, au moins approchée, entre  $i$  et  $V$ , je néglige dans les calculs qui suivent la recombinaison des ions pendant le parcours du condensateur.

Soient (*fig. 2*)  $CB$  et  $GD$  les armatures du condensateur :  $CB$  est au potentiel zéro et  $GD$  au potentiel positif  $V$ .

Fig. 2.



Posons :

$$CB = \lambda, \quad OC = R, \quad OG = r, \quad OA = x_1,$$

$v$  = la vitesse du courant d'air, supposée parallèle à  $oz$  et uniforme pour tous les points du champ électrique,

$$U = \pi v (R^2 - r^2) = \text{débit du courant d'air},$$

$X$  = champ électrique en un point  $M$  de coordonnées  $x$  et  $z$ ,

$K$  = mobilité d'un ion positif,

$p$  = densité des charges positives.

MO

l'c

un

$\delta =$

$\delta =$

$= -$   
 $x$

$\frac{\bar{R}}{r}^d$

$=$

$\delta,$

$\delta,$

$\frac{\bar{R}}{r} =$

de

in

l'or

arti

e l'

L

$= \frac{1}{2}$

les

it re

leur

C'est le courant limite, on a

$$(4) \quad I = Up.$$

Lorsque  $V < V_1$  le courant  $i$  est donné par (5)

$$(5) \quad i = \pi(R^2 - x_1^2)vp = \frac{2\pi p K\lambda}{\log \frac{R}{r}} V.$$

Donc lorsque le potentiel  $V$  croîtra à partir de zéro le courant  $i$  augmentera proportionnellement à  $V$ , jusqu'à  $V = V_1$  et ensuite aura une valeur constante  $I$ . La courbe du courant se composera de deux segments rectilignes  $OP$  et  $PP'$  qui se coupent en un point  $P$  d'abscisse  $V_1$ .

En fait, par suite de la recombinaison des ions, les segments rectilignes sont réunis par une courbe  $ab$  d'autant plus étendue que la longueur  $\lambda$  est plus considérable (*fig. 3*). La figure 3 représente la courbe obtenue avec une solution de *chlorure de rubidium* à  $\frac{1}{16}$  de molécule par litre et construite avec les nombres indiqués ci-dessous.

*Résultats.* — L'observation donne pour les vapeurs salines des courbes analogues à celle de la figure 3.

*Premier exemple. — Sel Rb Cl.*

La solution contient  $\frac{1}{16}$  de molécule par litre d'eau.

Température du tube de porcelaine..... 810° C.

» condensateur ..... 30° C.

$$U = 122\text{cm}^2, \quad R = 1\text{cm}^2, \quad r = 0\text{cm}^2, \quad \lambda = 12\text{cm}^2.$$

Dans ce Tableau et les suivants,  $i$  est exprimé en unités électrostatiques C.G.S. et  $V$  en volts.

|                       |   |      |      |      |      |    |    |     |     |     |     |
|-----------------------|---|------|------|------|------|----|----|-----|-----|-----|-----|
| V.....                | 8 | 15   | 23   | 31   | 41   | 50 | 70 | 124 | 150 | 186 | 240 |
| $10^{+3} \times i...$ | 5 | 10,4 | 14,9 | 19,1 | 20,8 | 22 | 24 | 25  | 25  | 25  | 25  |

Le courant limite = 0,025; le potentiel  $V_1$  déduit de

G. MORE

ment des

Avec la

ur la mo

volt/cm

nit, on

sante.

leau ci-d

r'aux nég

*me vale*

Fig. 3

—x—

120 160

les d'obs

à 130<sup>cm</sup>.

1<sup>o</sup> Sel K

olécule; t

{ 19

} 80

.t limite =

## 2° Sel KI.

Concentration = 1 molécule; température = 140°.

|                     |    |     |     |     |     |     |     |
|---------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V.....              | 6  | 14  | 19  | 32  | 54  | 110 | 220 |
| $10^3 \times i....$ | 50 | 111 | 133 | 157 | 196 | 214 | 220 |

Courant limite = 0,220.

## 3° Sel KBr.

Concentration = 1 molécule; température = 70°.

|                     |    |    |    |    |     |     |     |
|---------------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| V.....              | 15 | 24 | 50 | 74 | 100 | 165 | 220 |
| $10^3 \times i....$ | 24 | 39 | 62 | 71 | 75  | 99  | 91  |

Courant limite = 0,091.

*Relation entre le courant limite et la concentration.*

— L'existence d'un courant limite prouve que, avec un **champ** suffisamment élevé, tous les ions transportés par le **courant gazeux** sont recueillis par le condensateur. Le nombre des charges doit être fonction de la concentration en sel du courant et l'observation du courant limite pour des concentrations différentes de la solution fournira la relation.

J'ai obtenu la loi suivante :

*A une même température et pour un même sel le courant limite varie proportionnellement à la racine carrée de la concentration de la solution saline vaporisée.*

Cette loi est identique à celle d'Arrhénius pour les flammes salées.

Voici quelques exemples d'observations :

1° Le courant gazeux est chargé d'*iodure de potassium*. On observe le courant limite dans deux tranches inégalement éloignées de la région incandescente. La concentration est exprimée en molécule M du sel par litre d'eau et le courant en unités électrostatiques.



G. MOREAU.

| Concentration |     |                 |                 |
|---------------|-----|-----------------|-----------------|
|               | M.  | $\frac{M}{2}$ . | $\frac{M}{4}$ . |
| .....         | 290 | 230             | 170             |
| .....         | 190 | 160             | 100             |

rant gazeux est chargé de *bro*  
servation a lieu comme ci-des

| Concentration |     |                 |                 |
|---------------|-----|-----------------|-----------------|
|               | M.  | $\frac{M}{2}$ . | $\frac{M}{4}$ . |
| .....         | 220 | 170             | 106             |
| .....         | 148 | 115             | 71              |

rvation est faite dans une tran  
s.

| Concentrati             |     |                 |                 |
|-------------------------|-----|-----------------|-----------------|
|                         | M.  | $\frac{M}{2}$ . | $\frac{M}{4}$ . |
| $: 10^3 \times I \dots$ | 210 | 150             | 97              |
| $: 10^3 \times I \dots$ | 156 | 106             | 78              |

nspection des courants I établi  
ie.

ison de l'ionisation des diff  
rer les différents sels, on disp  
sortie du tube de porcelaine  
esure le courant limite pour  
entration.

Tableau suivant sont représent  
des solutions à  $\frac{1}{16}$  de molécul  
atif à l'*iodure de potassium*  
température du tube de porcela

|                         |            |      |
|-------------------------|------------|------|
| KI.                     | KCl.       | KBr. |
| I                       | 0,8        | 0,58 |
| $\frac{1}{4} K_2CO_3$ . | $KClO_3$ . | KOH. |
| 0,40                    | 0,38       | 0,26 |

|                                   |           |                                        |                       |                      |
|-----------------------------------|-----------|----------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Na Br.                            | Na Cl.    | Ca Cl <sup>2</sup> .                   | Az H <sup>4</sup> Cl. | H Cl.                |
| 0,08                              | 0,06      | 0,03                                   | 0,01                  | 0,01                 |
| Az O <sup>3</sup> H.              | Eau pure. | Li Cl.                                 | Mg Cl <sup>2</sup> .  | Ba Cl <sup>2</sup> . |
| 0,01                              | 0,008     | 0,01                                   | 0,009                 | 0                    |
| Sr Cl <sup>2</sup> .              | Zn Cl.    | Pb (Az O <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . | Cu Cl <sup>2</sup> .  | Ni Cl <sup>2</sup> . |
| 0                                 | 0         | 0                                      | 0                     | 0                    |
| Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> . |           |                                        |                       |                      |
| 0                                 |           |                                        |                       |                      |

Ainsi, à la température de 800°, les *sels alcalins* seuls donnent une conductibilité notable différente de l'eau pure ; les sels ammoniacaux, les acides et autres sels métalliques ne présentent rien de régulier. En gros, ce résultat est analogue à celui des flammes (mais il en diffère en ce sens que l'ionisation dépend de la nature du sel et non seulement du métal). Il y a lieu de remarquer que les conditions d'expérimentation sont différentes : dans la flamme salée, le sel est en majeure partie à l'état de vapeur ; dans le courant d'air à 800°, une faible partie est vaporisée, le reste est probablement à l'état liquide et solide, car les températures de fusion des sels étudiés sont comprises entre 600° et 1200° et par suite la portion ionisable est variable avec la nature du sel et aussi le courant limite.

On peut, avec les nombres précédents, calculer le nombre des ions positifs et négatifs existant dans chaque centimètre cube du gaz. Si  $n$  est ce nombre, on a

$$I = Uen,$$

où  $e$  = charge d'un ion.

On prendra  $e = 3,4 \times 10^{-10}$ , observée pour les gaz ordinaires.

Le courant  $I$ , représenté par l'unité pour  $KI \frac{M}{16}$ , est 0,133 avec un débit = 85 cm<sup>3</sup>.



électrique d'un condensateur cylindrique  
ant d'air qui le transporte parallèlement à  
lensateur. Ce procédé a servi déjà à diffé-  
ntateurs dans l'étude d'autres ions.

ue l'armature extérieure CB du condensa-  
re 2 soit divisée en deux parties isolées  
: l'une CEC'E', à l'entrée du courant d'air  
ions parallèlement à son axe, est constam-  
utre EBE'B' est reliée à l'électromètre qui  
ge qu'elle reçoit en une seconde. L'élec-  
reste entière. Si le champ électrique est  
ion des ions du même signe vers les arma-  
e et le courant de charge de l'électromètre  
amp électrique croît, ce courant augmen-  
ture EBE'B' recevra un plus grand nombre  
ndra un maximum dès que tous les ions  
r les armatures, c'est-à-dire dès qu'un ion  
ndra B. Le champ croissant davantage, la  
ion s'écarte de plus en plus de sa direc-  
ment, et une portion graduellement dé-  
BE'B' sera touchée par les charges. Enfin,  
intense, tous les ions seront reçus par la  
ure CEC'E' et l'électromètre n'indiquera  
pour la seconde. Le champ électrique qui  
*maximum* fournit la mobilité.

$$EB = \lambda_1 \quad \text{et} \quad CB = \lambda_1 + \lambda_2 = \lambda,$$

notations qu'avant,  $V_1$  sera le potentiel  
lectrode intérieure, tel qu'un ion parti du  
tre l'autre armature à son extrémité B.  
r la formule (3) établie avant,

$$V_1 = \frac{U \operatorname{Log} \frac{R}{r}}{2\pi K \lambda}.$$

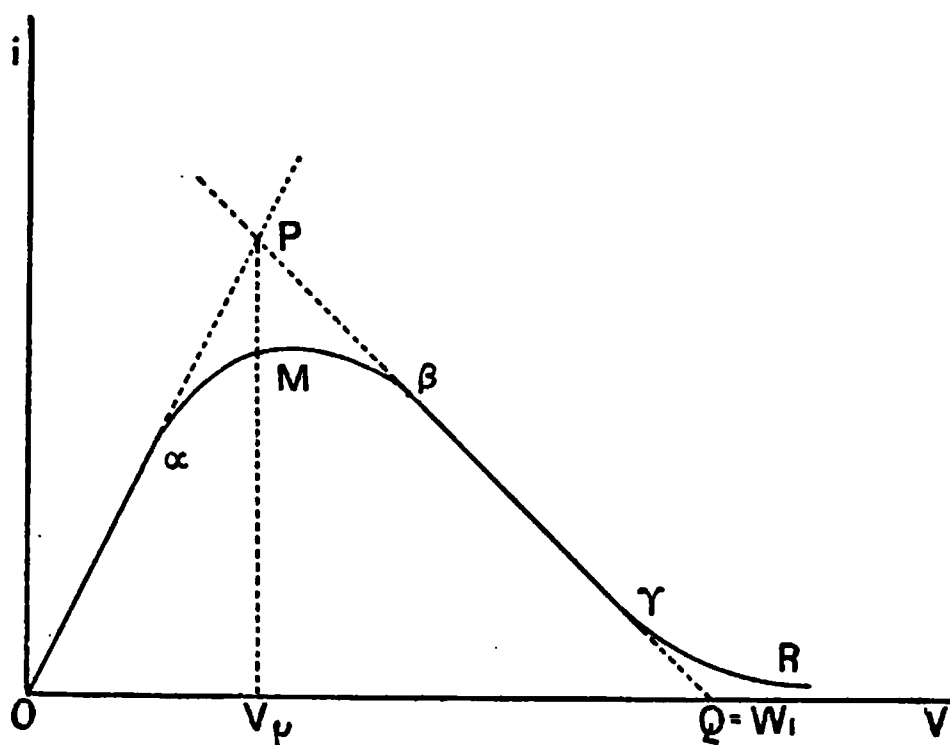


Donc, en faisant croître le potentiel  $V$ , la courbe de variation de  $i$  avec  $V$  se composera de deux droites  $OP$  et  $PQ$  dont les équations sont 6 et 8 : l'une partant de l'origine et montante, l'autre descendante qui coupe l'axe des  $V$  au point  $Q$  d'abscisse  $W_1$ . Ces deux droites se rencontrent en  $P$  d'abscisse  $V_1 = V_r$  (*fig. 4*).

*Première remarque.* — Le calcul précédent ne tient pas compte de la diffusion toujours possible des ions vers les parois du condensateur et vers les parties les plus éloignées du courant gazeux.

Ainsi, lorsque le potentiel  $V$  a atteint la valeur  $W_1$ , il peut arriver que des ions soient entraînés par diffusion au delà de la tranche  $EE'$  (*fig. 2*) et soient reçus par la deuxième partie du condensateur, qui, théoriquement, ne devrait plus se charger : de ce fait, dans la courbe de la *figure 4*, au voisinage du point  $Q$ , la partie rectiligne  $\gamma Q$  sera remplacée par la courbe  $\gamma R$ . La diffusion aura aussi pour effet d'arrondir l'angle vif  $\alpha P \beta$ .

Fig. 4.



*Deuxième remarque.* — On a supposé aussi que le courant gazeux ne transportait qu'une seule espèce d'ions du même signe. Or il peut arriver, et c'est le cas pour les



La courbe du courant  $i$  se composera donc des parties rectilignes  $O\alpha$  et  $\beta\gamma$  (*fig. 4*) représentant les équations (10) et (12), qui seront réunies entre elles par une série de petits segments rectilignes représentés par l'équation (11) où  $m$  varie de 2 à  $n$  et qui s'étendent du potentiel  $V_1$  au potentiel  $V_n$ . Si donc les mobilités  $K$  ne sont pas très différentes, au lieu de l'angle net  $OPQ$ , on observera un angle dont les côtés seront raccordés par une courbe telle que  $\alpha M \beta$ .

*En résumé*, au lieu des deux droites  $OP$  et  $PQ$ , l'expérience fournira la courbe  $O\alpha\beta\gamma R$ . Cette courbe déterminée on prolonge les segments rectilignes extrêmes  $O\alpha$  et  $\beta\gamma$  qui se coupent en  $P$  dont l'abscisse  $V_\mu$  donne la *mobilité moyenne*  $K$  par la formule

$$(13) \quad K = \frac{U \log \frac{R}{r}}{2\pi\lambda V_r}.$$

Comme on néglige la recombinaison des ions, il faut que les mesures soient faites avec un débit  $U$  élevé afin que la durée du trajet  $\lambda$  soit petite.

*Dispositif expérimental.* — L'appareil de mesure est celui qui est représenté figure 1.

L'armature extérieure du condensateur  $C$  est divisée en deux parties de même diamètre et de même longueur, isolées l'une de l'autre par le dispositif à double rondelle d'ébonite et lame de mica, décrit plus haut (première Partie). L'une des deux parties, celle qui continue le tube  $L$ , est au sol; l'autre, réunie à l'électromètre mesureur de charges. L'armature intérieure qui sera chargée au potentiel  $V$  est supportée de l'extérieur et sa longueur égale la somme des parties de l'armature extérieure.

Le courant d'air est lancé dans l'appareil et l'on note à l'électromètre le courant de charge  $i$  pour différentes valeurs de  $V$ ; on construit la courbe de la figure 4 et l'on déduit  $V_\mu$ , ensuite  $K$  par la formule 13.





Troisième observation :

|        |    |    |    |    |    |    |    |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|
| V..... | 4  | 7  | 9  | 11 | 15 | 19 | 30 |
| i..... | 31 | 58 | 77 | 83 | 71 | 40 | 20 |

$$V_{\mu} = 11,5 \text{ volts.}$$

Moyenne des trois observations :  $K = 0^{\text{cm}},37$ .

II. Pour la série suivante les constantes de l'appareil sont :

$$R = 2^{\text{cm}}, \quad r = 1^{\text{cm}},05, \quad \lambda = 12^{\text{cm}},$$

$$U = 85^{\text{cm}^3}, \quad \log \frac{R}{r} = 0,6419.$$

La formule de calcul est

$$K = \frac{0,72}{V_{\mu}}.$$

1° Sel  $\text{KAzO}_3$ .

Concentration :  $\frac{M}{16}$ . Ions positifs. Température =  $15^{\circ}$ .

|        |    |    |    |    |    |    |    |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|
| V..... | 6  | 10 | 14 | 19 | 23 | 26 | 29 |
| i..... | 20 | 31 | 34 | 37 | 34 | 27 | 15 |

$$V_{\mu} = 18 \text{ volts,} \quad K = 0^{\text{cm}},04.$$

2° Sel  $\text{KCl}$ .

Concentration : M. Ions négatifs. Température =  $15^{\circ}$ ,

|        |    |    |    |    |    |    |    |    |     |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| V..... | 13 | 18 | 25 | 32 | 40 | 52 | 69 | 80 | 102 |
| i..... | 30 | 47 | 60 | 66 | 75 | 71 | 23 | 10 | 3   |

$$V_{\mu} = 42 \text{ volts,} \quad K = 0^{\text{cm}},017.$$

Dans ces expériences à  $15^{\circ}$ , le tube L (*fig. 1*) est en plomb. Il a la forme d'U et plonge dans un récipient plein d'eau à basse température, qui refroidit rapidement le courant d'air.

Les courbes qu'on peut construire avec les nombres ci-dessus sont analogues à celle de la figure 4. On observe bien la partie  $\alpha\beta$  qui relie les deux droites  $O\alpha$  et  $\beta Q$ .



considérer l'égalité comme établie pour chaque concentration.

*Variation de la mobilité avec la concentration.* — Le Tableau suivant renferme les résultats pour différentes concentrations et températures. Les mobilités sont exprimées comme avant en cm : sec pour un champ 1 volt : cm.

TABLEAU DES MOBILITÉS.

| Sel.                                                 | Concen-<br>tration.    | Températures. |       |       |      |       |       |
|------------------------------------------------------|------------------------|---------------|-------|-------|------|-------|-------|
|                                                      |                        | 170°.         | 110°. | 100°. | 70°. | 30°.  | 15°.  |
| KI                                                   | M . . . .              | 0,20          | 0,15  | 0,12  | 0,10 | 0,045 | 0,013 |
|                                                      | $\frac{M}{4}$ . . . .  | 0,45          | 0,28  | 0,26  | 0,15 | »     | 0,028 |
|                                                      | $\frac{M}{16}$ . . . . | 0,68          | 0,46  | 0,42  | 0,21 | 0,064 | 0,040 |
| KCl                                                  | M . . . .              | 0,39          | 0,16  | 0,16  | 0,10 | 0,045 | 0,015 |
|                                                      | $\frac{M}{4}$ . . . .  | 0,65          | 0,27  | 0,24  | 0,15 | »     | 0,024 |
|                                                      | $\frac{M}{16}$ . . . . | 0,90          | 0,47  | 0,40  | 0,24 | 0,072 | 0,051 |
| KBr                                                  | M . . . .              | 0,42          | 0,20  | 0,15  | 0,09 | 0,046 | 0,012 |
|                                                      | $\frac{M}{4}$ . . . .  | 0,72          | 0,35  | 0,27  | 0,16 | »     | 0,026 |
|                                                      | $\frac{M}{16}$ . . . . | 0,95          | 0,57  | 0,45  | 0,28 | 0,083 | »     |
| K Az O <sup>3</sup>                                  | M . . . .              | 0,28          | 0,14  | 0,08  | 0,09 | 0,033 | 0,012 |
|                                                      | $\frac{M}{4}$ . . . .  | 0,51          | 0,26  | 0,17  | 0,15 | »     | 0,026 |
|                                                      | $\frac{M}{16}$ . . . . | 0,80          | 0,40  | 0,33  | 0,21 | 0,068 | 0,040 |
| $\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup><br>RbCl | M . . . .              | 0,72          | »     | 0,36  | 0,24 | »     | 0,035 |
|                                                      | $\frac{M}{16}$ . . . . | 0,72          | »     | 0,30  | 0,19 | 0,084 | 0,021 |

Les nombres de ce Tableau montrent que, à chaque température comprise entre 0° et 170°, la mobilité des ions *varie en sens inverse de la concentration*.



sels de potassium de  $660^{\text{cm}}$  à  $1320^{\text{cm}}$ , lorsque la concentration diminue de  $M$  à  $\frac{M}{256}$ , tandis que la seconde  $\approx 80^{\text{cm}}$ . Une différence existe donc au point de vue des mobilités, différence qui tient à l'écart des températures.

*Masse des ions.* — A  $170^{\circ}$ , la température la plus élevée de mes observations actuelles, les mobilités ne dépassent pas  $1^{\text{cm}}$ . Elles sont ainsi 1000 fois plus petites que dans les flammes et aussi plus faibles que celles des gaz röntgenisés : Zélény a trouvé pour l'air sec à  $14^{\circ}$  et pression normale  $1^{\text{cm}}$ ,36 pour l'ion positif et  $1^{\text{cm}}$ ,87 pour l'ion négatif. Avec les gaz issus d'une flamme de bec Bunsen, Mc. Clelland (*Philos. Mag.*, 1898) a obtenu des mobilités du même ordre :

|                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| A $230^{\circ}$ ..... | $0,23^{\text{cm}}$ |
| 160 .....             | $0,21$             |
| 105 .....             | $0,04$             |

A  $15^{\circ}$  la différence s'accroît encore, car les mobilités des ions de sel tombent entre  $0^{\text{cm}},013$  et  $0^{\text{cm}},05$ , soit 25 fois plus faibles que les ions des gaz ordinaires, mais beaucoup plus grandes que les mobilités des ions dus à l'oxydation du phosphore, pour lesquels Bloch a observé des nombres de l'ordre du centième de millimètre. Les ions de sel *se placent donc entre ces gros ions du phosphore et ceux de l'air dus aux rayons Röntgen.*

Puisque à la même température et dans un milieu gazeux qui ne varie guère, car la masse de sel entraînée est toujours très petite, on observe des ions à mobilités très différentes, il est naturel de penser que la variation de mobilité tient à la différence des masses : nous admettons naturellement que chaque ion est *porteur d'une charge positive ou négative égale à celle que transporte un atome d'hydrogène dans l'électrolyse ordinaire.* Dans ces conditions, la théorie cinétique des gaz nous renseigne sur la masse d'un ion.

rie cinétique  
 'un ion qu  
 ace dans un  
 nilieu, c'est  
 nmuniquée  
 , celles-ci s  
 ée autour d  
 e de chaque  
 que de celu  
 dant, si l'ic  
 modificati  
 n première  
 élastiques n  
 thèse, la tl  
 LANGEVIN,  
 05). L'ion  
 dont la ma  
 lu diamètre  
 la pression  
 pression  $\varpi$ ;  
 on, on a

$$\frac{e}{1+x)^2} \sqrt{\frac{2}{2}}$$

is-à-vis de l

$$= \frac{3e}{2s^2x^2} \sqrt{\frac{2}{2}}$$

s le systèm

$$4 \times 10^{-10},$$

$$< 10^{-8},$$

devient

$$\frac{3,3 \times 10^3}{(1+x)^2} \sqrt{\frac{2}{2}}$$

En donnant à  $x$  des valeurs entières croissantes à partir de l'unité, on peut, à  $T^\circ$ , calculer les mobilités des ions de diamètre  $xs$ .

On trouve ainsi :

A  $170^\circ$ ..... les mobilités observées correspondent aux valeurs de  $x$  comprises entre 4 et 10.

A  $70^\circ$ ..... entre 14 et 9.

A  $15^\circ$ ..... entre 40 et 20.

Entre  $170^\circ$  et  $70^\circ$  les ions de sel se comportent donc comme s'ils étaient formés d'un centre électrisé de la grosseur d'une molécule d'air, entouré de deux à sept couches de molécules. La même formule donne pour les ions de l'air ordinaire une seule couche de molécules.

Pour les températures inférieures à  $70^\circ$ ,  $x$  croît rapidement; à  $15^\circ$  il ne faut pas moins de dix à vingt couches de molécules pour constituer la masse de l'ion. Celui-ci devient comparable à une petite goutte ou une fine poussière; avec  $x=40$  sa masse égale celle de  $64\,000^{\text{mol}}$  d'air.

*Explication de la loi des mobilités.* — La grosseur des ions des sels aux températures peu élevées ne peut surprendre si l'on examine la constitution du milieu gazeux où ils sont formés. Celui-ci se charge de sel en barbotant dans une solution et traverse une région chauffée vers  $800^\circ$  ou  $900^\circ$ , c'est-à-dire à une température qui n'est guère différente de la température de fusion en grosse masse des sels étudiés. Le courant gazeux contiendra, avec la vapeur du sel qui s'ionisera, des poussières salines qui vont se condenser sur les centres chargés sans distinction du signe. La condensation augmentera à mesure que la température s'abaissera, et l'on aura ainsi de gros ions dont les masses seront les mêmes pour les deux espèces d'ions, c'est-à-dire qu'on observera des *mobilités égales*.

Si l'on admet que les centres chargés, placés dans un



de poussières, se partagent celles-ci pour ions, alors la masse de sel transportée par proportionnelle à la concentration des st-à-dire du courant gazeux. La densité des it comme la racine carrée de la concentra- nasse de chaque ion suivra la même loi. Le la formule (15) croîtra comme la racine concentration et, d'après la même formule as ou  $x$  est grand vis-à-vis de l'unité,  $K$  va- *inverse de la racine cubique de la même* . Nous trouvons ainsi la loi observée.

ne explication simple de la loi des mobilités es ions comme dus à des charges séparées à ture dans le sel et s'entourant ensuite des res non vaporisées ou provenant de la va- e par l'abaissement de température du cou- n s'éloigne de la région chauffée.

*le la mobilité avec la température.* — Le obilités montre que, pour le même sel et la ration, la mobilité diminue rapidement avec . Le même fait résulte des observations de our les gaz issus d'une flamme et, moi- ntré que, dans la flamme, les mobilités sont

qu'une formule simple représente convena- le même sel la variation de  $K$  avec la tem- ue, à partir de 70° C. Cette formule est

$$K = AT^n,$$

$n$  est voisin de 5.

de 70°, les mobilités calculées sont nette- ées que les valeurs observées. Il est à re- :est au-dessous de cette température que la figure 4 indiquent dans le courant ga- e même signe mais de mobilités différentes.

Au-dessus, au contraire, le courant gazeux est plus homogène.

Voici, pour le KCl à concentration d'une molécule par litre, le Tableau de comparaison des mobilités calculées et observées :

$$\text{Log } n_{\text{ép.}} = \overline{14},35, \quad n = 5.$$

|             |        |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T.....      | 2000°. | 443°. | 383°. | 373°. | 343°. | 315°. | 303°. | 288°. |
| K calculé.. | 708    | 0,38  | 0,18  | 0,16  | 0,105 | 0,069 | 0,057 | 0,044 |
| K observé.  | 660    | 0,39  | 0,16  | 0,16  | 0,10  | 0,078 | 0,045 | 0,015 |

Les mobilités sont exprimées en centimètres.

Dans la colonne 2000°, le nombre observé est celui que j'ai mesuré pour l'ion négatif dans une flamme chargée de sel (*Mémoire cité*). Il est remarquable que la formule établie dans l'intervalle 70°-170° convienne suffisamment bien à 2000°.

Voici pour les différents sels les valeurs obtenues pour  $n$  :

| Concentrations.      | KI.  | KCl. | KBr. | KAzO <sup>3</sup> . | RbCl. | $\frac{1}{2}(\text{K}^2\text{CO}^3)$ . |
|----------------------|------|------|------|---------------------|-------|----------------------------------------|
| M.....               | 4,61 | 5    | 5,06 | 5,14                | »     | 4,4                                    |
| $\frac{M}{4}$ .....  | 4,65 | 5    | 5,07 | 5,15                | »     | »                                      |
| $\frac{M}{16}$ ..... | 4,67 | 5    | 5,06 | 5,13                | 5,2   | »                                      |
| $n$ moyen.....       | 4,64 | 5    | 5,06 | 5,14                | 5,2   | 4,4                                    |

Les coefficients A croissent comme la racine carrée de la concentration.

Bien que la formule (17) soit pratiquement bonne à 2000°, on ne peut en conclure qu'elle représente pour tous les ions la variation de la mobilité avec la température. Elle doit être regardée comme une formule empirique strictement applicable aux ions des sels, et même pour ceux-ci elle ne doit plus être exacte à partir d'une certaine température, car la mobilité positive devient plus petite que la mobilité négative pour tendre à 2000° vers



Si  $p_1$  et  $p_2$  sont les densités des charges positives et  $U$  le débit, on a

$$I_1 = Up_1, \quad I_2 = Up_2.$$

Soit  $v$  la vitesse du courant gazeux, on a, d'après (18),

$$\frac{I}{p_2} - \frac{I}{p_1} = \frac{\alpha}{v}(x_2 - x_1),$$

ou

$$\frac{U}{I_2} - \frac{U}{I_1} = \frac{\alpha}{v}(x_2 - x_1),$$

d'où  $\alpha$ .

Cette dernière formule peut s'écrire autrement. Soit  $\gamma$  la capacité de l'électromètre et du condensateur qui reçoivent les charges  $I_1$  et  $I_2$ ; soient  $\tau_1$  et  $\tau_2$  les durées en secondes de charge de cette capacité à un potentiel  $V_0$  connu; on a

$$I_1 = \frac{\gamma V_0}{\tau_1}, \quad I_2 = \frac{\gamma V_0}{\tau_2};$$

d'où

$$(19) \quad \alpha = \frac{Uv}{\gamma V_0} \frac{\tau_2 - \tau_1}{x_2 - x_1}.$$

*Dispositif expérimental.* — L'appareil qui a servi est celui de la figure 1. Le condensateur C est composé d'un tube de laiton de 0<sup>m</sup>,40 de longueur et d'un diamètre égal à 3<sup>cm</sup>,50 : il est relié à l'électromètre et à un condensateur plan de capacité calculable. L'électrode intérieure a 6<sup>cm</sup> de long et 0<sup>cm</sup>,5 de diamètre, elle peut être déplacée le long du tube C. Elle est chargée à un potentiel de 220 volts suffisant pour obtenir le courant limite. On fixe l'électrode d'abord en  $x_1$ , puis en  $x_2$  : la distance  $x_2 - x_1$  est choisie de façon que les températures extrêmes ne soient pas trop différentes et c'est à leur moyenne qu'on rapporte les résultats. A 80°, avec  $x_2 - x_1 = 12^{\text{cm}}$ , les tranches extrêmes différaient de 5° à 6°. A 15°, avec  $x_2 - x_1 = 20^{\text{cm}}$ , la différence était une petite fraction de degré.

REA.

*e m*

= 1:

65,

3—

conc

51

41

10

1,

nc.

4

13

1

7,

$x_2$ —

C

$\tau_1$ —

nc. :

30

25

53.

nc.

4 2

2 2

106.

le a

iva

(I)

Température : 80°.

| Concen-<br>trations. | KI.  | KCl. | KBr. | KAzO <sup>3</sup> . | $\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> . | KOH. | KMnO <sup>4</sup> . | RbCl. |
|----------------------|------|------|------|---------------------|------------------------------------------------|------|---------------------|-------|
| M...                 | 415  | 410  | 421  | 348                 | 1146                                           | 1215 | »                   | »     |
| $\frac{M}{4}$ ..     | 795  | 811  | 843  | 763                 | »                                              | »    | »                   | »     |
| $\frac{M}{16}$ ..    | 1324 | 1576 | 1552 | 1408                | »                                              | »    | 2720                | 1216  |

(II)

Température : 15°.

| Concen-<br>trations. | KI. | KIC. | KBr. | KAzO <sup>3</sup> . | $\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> . | RbCl. |
|----------------------|-----|------|------|---------------------|------------------------------------------------|-------|
| M.....               | 78  | 106  | 84   | 89                  | 196                                            | »     |
| $\frac{M}{4}$ .....  | 157 | 170  | 202  | 200                 | »                                              | »     |
| $\frac{M}{16}$ ..... | »   | »    | »    | »                   | »                                              | 141   |

D'où la loi :

*A une température donnée, le coefficient de recombinaison  $\alpha$  varie pour chaque sel comme l'inverse de la racine carrée de la concentration.* — Pour les sels de potassium KI, KCl, KBr, KAzO<sup>3</sup>, il a sensiblement la même valeur à égalité de concentration.

*Il diminue à mesure que la température s'abaisse, c'est-à-dire à mesure que la mobilité décroît.*

Il est à remarquer que les valeurs précédentes de  $\alpha$  sont comprises entre 3400, coefficient de l'air ionisé par rayons Röntgen et celui des ions du phosphore voisin de l'unité d'après Bloch.

Donc, aussi bien par leurs mobilités que par leurs coefficients de recombinaison, les ions des vapeurs salines se placent entre les ions gazeux ordinaires et ceux du phosphore.

On peut expliquer la loi de variation de  $\alpha$  en se rappelant que les ions de sel ont une masse élevée comparée à celle des ions ordinaires. La formule (16) déduite de la



ltats de ce calcul :

Température = 80°.

|   | K Cl. | K Br. | KAzO <sup>3</sup> . | $\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> . | Rb Cl. |
|---|-------|-------|---------------------|------------------------------------------------|--------|
| 1 | 0,45  | 0,46  | 0,57                | 0,56                                           | »      |
| 2 | 0,56  | 0,55  | 0,67                | »                                              | »      |
| 5 | 0,67  | 0,66  | 0,72                | »                                              | 0,73   |
| 3 | 0,56  | 0,56  | 0,65                | 0,56                                           | 0,73   |

générale est

$$\epsilon = 0,62.$$

es collisions sont suivies de recombinaison. Pour un sel,  $\epsilon$  varie légèrement en sens inverse de la concentration.

Température = 15°.

|   | K Cl. | K Br. | KAzO <sup>3</sup> . | $\frac{1}{2}$ K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> . | Rb Cl. |
|---|-------|-------|---------------------|------------------------------------------------|--------|
| 0 | 0,93  | 0,94  | 0,99                | 0,74                                           | »      |
| 4 | 0,94  | 1,03  | 1,02                | »                                              | »      |
|   | »     | »     | »                   | »                                              | »      |
| 7 | 0,94  | 0,99  | 1,01                | 0,74                                           | 0,89   |

générale de  $\epsilon$  est 0,89, donc, à 15°, les ions sont accompagnés de recombinaisons et, par suite, l'influence de la concentration sur  $\epsilon$  est faible.

### III. — ÉNERGIE D'IONISATION.

Les ions chargés qui servent de noyaux aux ions de la vapeur du sel et sont produits dans la vapeur gazeuse est chauffé à 800° et 900°.





$e \equiv$  charge d'un ion.

ailleurs  $C_0$  est la concentration moléculaire du gazeux à zéro, sa concentration  $C$  à  $T$  sera

$$C = \frac{273}{T} C_0.$$

posant donc

$$A = \frac{273}{U_0^{\frac{1}{2}} e^2 C_0},$$

$$\frac{n^2}{C} = \frac{AI^2}{T},$$

$$\frac{AI^2}{T} = K.$$

que, à température constante  $T$ ,  $K$  est constant,  $AI^2 \equiv$  constante et, par suite, *le courant limite proportionnel à la racine carrée de la concentration de la solution*, ce que l'expérience a fourni.

Dès Van t'Hoff on a, pour représenter les variations avec  $T$ , l'équation

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{QE}{RT^2}$$

valent mécanique de la chaleur  $= 4,17 \times 10^7$ ;

constante des gaz parfaits  $= 8,32 \times 10^7$ ;

chaleur absorbée par une molécule  $S$  pour fournir les deux ions.

On suppose  $\frac{E}{R} = \frac{1}{2}$  sensiblement.

On intègre l'équation (23) entre deux températures,  $T_1$  et  $T_2$ , assez rapprochées pour que  $Q$  ne varie pas sensiblement, on a, en remplaçant  $K$  par la valeur tirée

$$\frac{Q}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \log \frac{I_2^2}{I_1^2} \frac{T_2}{T_1}.$$

G.

era  
npé

*érit*  
ant  
'effe  
t le  
for  
inc  
ix  
be  
po  
ai a  
ite  
e la  
e r  
ure  
pla  
ant  
e t

ples  
s ar  
ob  
gré

.on .

ions

80

16

60

1

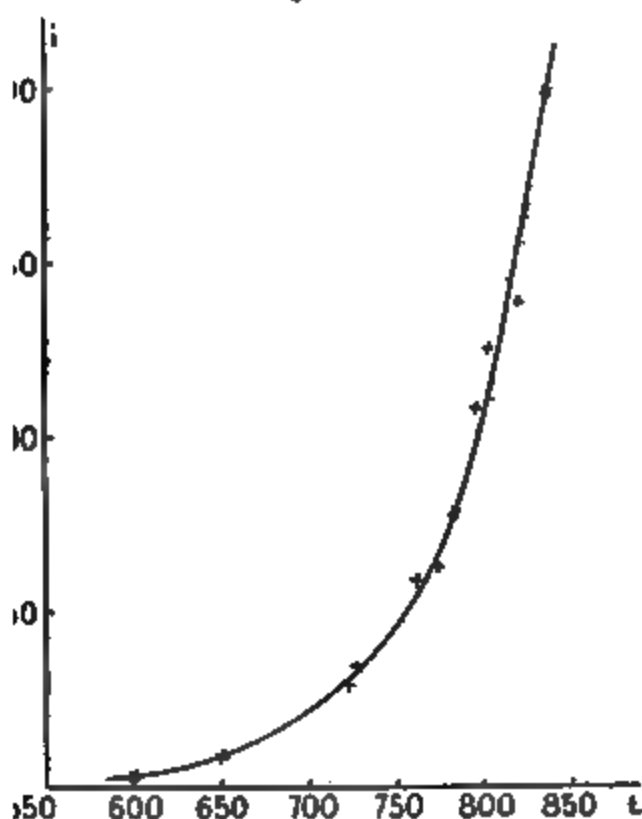
- Concentration = 1<sup>mol</sup> par litre de solution.

Ions négatifs.

|    |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|
| 5° | 815° | 800° | 795° | 780° | 772° | 760° |
| 10 | 137  | 125  | 111  | 76   | 64   | 58   |
| 5  | 720  | 650  | 600  |      |      |      |
| 2  | 28   | 10   | 4    |      |      |      |

onnées, si l'on construit la courbe de variation  
on de  $t$ , on a celle qui est représentée (*fig. 5*)  
porte au KBr.

Fig. 5.



u près évident que la température qui cor-  
ébut de l'ionisation dépend de la nature du  
nsibilité de l'électromètre.

expériences, le courant  $I$  n'est bien net que  
be commence à rougir.

# G. MOR

onstruit pour chaque  
courbe précédent  
faits avec les inter

700° 750°

résultats :

| Concen-<br>trations. | 700°-750°. |
|----------------------|------------|
| M.....               | 62240      |
| $\frac{M}{2}$ .....  | 68081      |
| $\frac{M}{4}$ .....  | »          |
| M.....               | 74234      |
| M.....               | »          |
| $\frac{M}{4}$ .....  | »          |
| M.....               | 53151      |
| M.....               | 58526      |
| M.....               | »          |

onne des nombres d

$$Q = 60\ 303\ \text{calo}$$

quantité de chaleur  
ome du sel pour se  
u de remarquer q  
u par H.-A. Wils  
gie d'ionisation d'u  
si l'on considère l  
e égales à celle d  
e ordinaire, on pe  
elle doit être sou  
it brisée. On a

$$E = \frac{60\ 303 \times 4^{100}}{96\ 600}$$

Townsend a montré que la chute de potentiel nécessaire pour qu'un ion négatif puisse ioniser par choc  $1^{\text{mol}}$  d'air à la température ordinaire est comprise entre  $1^{\text{volt}}$  et  $5^{\text{volts}}$ . Le nombre  $2^{\text{volt}},6$  rentre dans ces limites. Ceci semble établir que l'énergie d'ionisation est *indépendante* de la nature de la molécule ou plutôt de l'état d'agglomération chimique du corps ionisé, et il apparaît ainsi que l'ionisation de  $1^{\text{mol}}$  saline à  $800^{\circ}$  ou  $900^{\circ}$  doit être due à une *dissociation corpusculaire*, comme on l'a admis dans les flammes.

#### RÉSUMÉ. — CONCLUSIONS.

Quand on chauffe un sel alcalin à une température élevée, il s'ionise et la densité des charges séparées est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en sel du milieu gazeux qui sert de support. Cette loi observée par Arrhénius dans les flammes est également vraie à des températures moins élevées, d'après les expériences indiquées dans la première Partie.

Les charges éloignées de la région d'ionisation constituent les noyaux d'ions dont la mobilité décroît avec la température et lorsque la concentration du sel croît. La variation des mobilités s'explique par l'attraction des centres chargés sur les poussières salines qui existent dans le milieu gazeux et dont le nombre augmente à mesure que la vapeur saline se condense en raison de l'abaissement de température.

Entre  $0^{\circ}$  et  $170^{\circ}$ , les ions ont une masse notable qui les place entre les gros ions dus à l'oxydation du phosphore et ceux produits dans l'air par les rayons Röntgen. A haute température, dans une flamme, leur masse est beaucoup plus faible. L'ion positif a la grosseur de  $1^{\text{mol}}$  et l'ion négatif, plus petit encore, est d'abord un corpuscule qui s'alourdit ensuite de poussières salines existant aussi dans la flamme.

près les expériences de la décomposition des ions se fait suivant l'efficiant de recombinaison, la concentration. Ce résultat est justifié par le fait que les ions qui se recombinent sont assés par la partie des collisions soies. Il serait intéressant de recueillir des données sur la variation de l'efficiant modifiée à la température d'ionisation et de l'énergie d'ionisation. Les expériences de la séparation des ions dans les solutions salines est analogue à la séparation des ions dans les gaz ordinaires. Il se trouve que la séparation est indépendante de l'état d'ionisation du corps ionisé. Cette séparation est de nature corpusculaire. Le corpuscule négatif qui sert de support à la charge est différent de ce que le reste de la molécule. Comme les sels ammoniaux s'ionisent faiblement vis-à-vis de la lumière, on peut dire que le corpuscule part plus facilement que le reste. Mes nouvelles expériences confirment d'un rayonnement corpusculaire, émise pour la théorie de la séparation récemment par des expériences de rayonnement chez le sodium.

---

## LE CHLORURE DE NÉODYME;

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

Les oxydes rares qui ont servi de matières premières pour ces recherches provenaient de la Maison Chenal et Douillet. Tous les chimistes se rappellent la magnifique exposition de sels appartenant au groupe de la cérite, faite en 1900 par cette Société. Les fractionnements, opérés sur de grandes quantités de matière faciles à se procurer aujourd'hui grâce au développement pris par l'éclairage à l'incandescence, avaient été poussés fort loin de manière à obtenir des produits purs. La séparation avait été conduite d'après les procédés d'Auer von Welsbach <sup>(1)</sup>, perfectionnés par Demarçay <sup>(2)</sup>. MM. Chenal et Douillet avaient interrompu leur traitement après le samarium, M. Urbain a repris la suite de ces séparations et poursuit avec succès, sur une assez grande échelle, le fractionnement et l'isolement des autres métaux rares.

Le travail pénible de fractionnement accompli, il est logique d'entreprendre une étude systématique des composés des éléments et de suivre les variations de propriétés quand on passe d'un élément à l'autre. Il n'est pas douteux *a priori* qu'une semblable étude devra conduire à reconnaître certaines différences de propriétés qui pourront être utilisées pour séparer, en une seule opération, un élément de son voisin. Mais on se rend compte, étant données les analogies si étroites présentées par les métaux

---

<sup>(1)</sup> AUER VON WELSBACH, *Monatshefte*, t. VI, 1882, p. 486.

<sup>(2)</sup> DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1896, t. CXXII, p. 728 et 1900, t. CXXX, p. 1019 et 1185.



rares (sauf le thorium, qui est un métal dans ce groupe si homogène), qu'il ne fa aucun détail dans l'étude de ces propriétés arriver à résoudre le problème d'analyse plus difficile qui se soit jamais posé à l'chimistes.

Sans vouloir faire un historique des lytiques effectués dans le domaine des te qui trouvera sa place ailleurs, je citerai l de MM. Wyruboff et Verneuil <sup>(1)</sup>, qui les à la préparation du thorium et du cérium ainsi que les méthodes indiquées plus ré M. Metzger <sup>(2)</sup> et H. Neish <sup>(3)</sup>, pour sépar d'un mélange de terres rares. Je dois tout que les oxydes de thorium et de cérium, i oxydes rares susceptibles d'être extraits jus procédés qui rappellent ceux des séparatio des éléments usuels.

Les premiers Mémoires que je publie son sorte, des travaux d'approche dans lesquels vera pas encore abordé le problème de sépa actuellement occupé avec des recherches d dans différentes directions.

Je tiens à exprimer ici, une fois de pl reconnaissance à mon maître, M. Berthel grande partie, grâce à lui, que j'ai pu me matières premières fort coûteuses nécessair prendre ces recherches.

#### *Préparation du chlorure de néodyme* <sup>(4)</sup>

---

<sup>(1)</sup> WYROUBOFF et VERNEUIL, *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> sé p. 219.

<sup>(2)</sup> METZGER, *J. Amer. chem. Soc.*, t. XXIV, 1902,

<sup>(3)</sup> NEISH, *J. Amer. chem. Soc.*, t. XXVI, 1904, p.

<sup>(4)</sup> MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 2 1904, p. 631 et 760; t. CXL, 1905, p. 1181, 1339, 1637 p. 53.

de néodyme, résultant de la calcination de l'oxalate, même à haute température, se dissout facilement dans les acides, comme l'a reconnu Auer von Welsbach <sup>(1)</sup>. On utilise cette propriété pour préparer le chlorure. L'oxyde est ajouté progressivement à une solution chlorhydrique concentrée, la réaction se produit aussitôt avec un dégagement de chaleur notable qui facilite la dissolution. La liqueur prend une teinte rose violet, nettement différente de la couleur des solutions de cobalt; au fur et à mesure que la concentration augmente, la liqueur se fonce et devient en même temps dichroïque, plus violacée par réflexion et plus rouge par transparence. Par refroidissement, la solution, suffisamment concentrée, laisse déposer de gros cristaux bien formés qui peuvent être isolés si l'on surveille la cristallisation. Quand l'équilibre est atteint entre les deux phases liquide et solide, on peut augmenter la quantité de sel déposé en saturant la solution de gaz chlorhydrique.

*Chaleur dégagée dans la dissolution de l'oxyde de néodyme dans la solution chlorhydrique.* — L'oxyde de néodyme, préparé par calcination de l'oxalate, ne s'obtient pur que si l'on prend certaines précautions. Il importe d'effectuer la précipitation de l'oxalate dans une solution de nitrate de néodyme, le mieux légèrement nitrique; la même précipitation, opérée dans la solution de chlorure, donnerait un oxalate toujours souillé d'oxalochlorure et la calcination de l'oxalate laisserait un résidu d'oxyde souillé d'oxychlorure.

L'oxyde de néodyme, s'il n'a pas été très fortement calciné, peut retenir de petites quantités de gaz carbonique. Il apparaît d'après cela qu'il doit exister des carbonates très basiques assez stables. Pour obtenir un oxyde pur, j'avais soin de le calciner d'abord dans un

---

<sup>(1)</sup> *Monatsh. Chem.*, t. VI, 1885, p. 477.

c.

quis  
l'anl  
t en  
un  
ssot  
da  
me  
la  
is cl  
pass  
sur  
ont  
e 18  
riqu  
imé  
et l

ssol  
Nd  
5Cat,

a. =

la c  
in s

des  
irs

iss. =

iss. =

prei

.

noi  
u p

orhydrique, l'oxyde de néodyme est intermédiaire la chaux et la magnésie et il se rapproche de cette dernière. L'étude détaillée du chlorure de néodyme va nous montrer, en effet, que, par ses propriétés physiques et chimiques, il se rapproche des chlorures de calcium et de magnésium et vient prendre sa place dans une classification des chlorures, entre ces deux.

On vérifie ainsi une opinion émise déjà par Mosander.

*cristalline.* — Les gros cristaux de chlorure de néodyme peuvent être obtenus facilement isolés appartiennent au système monoclinique.

2. — Le chlorure de néodyme a déjà été préparé par F. Waldron Shapleigh, chimiste de la Compagnie américaine, *Welsbach Light*, à Gloucester City, exposé, à Chicago, en 1893.

M. Haller (1), il était cristallin et présentait une couleur rose sale. De cette couleur, on peut en conclure qu'il n'était pas tout à fait pur. Son analyse, à ma connaissance, n'a pas été publiée.

Le chlorure abandonné pendant quelques jours sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, ne s'effleurit pas et ne perd pas sensiblement de son poids. Il a été soumis à l'ébullition concurremment avec le même sel simplement dissous dans du papier buvard.

Le chlorure a été dosé par la méthode ordinaire sous forme de chlorure d'argent et le métal a été déterminé par la méthode de réduction en sulfate. Ce dernier dosage confirme la méthode d'analyse fort simple et extrêmement précise.

Au début de mes travaux sur les métaux trivalentes (2), j'en ai fait une étude systématique et en ai obtenu toute la précision. J'y reviendrai par la suite. On voit de suite qu'on obtient un *poids invariable*

---

*Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 1893, p. 718.

sulfate quand on élève progressivement le mélange sulfurique jusqu'au rouge naissant, on se fait le plus simplement dans un ballon à fond plat, on maintient finalement les parois au contact du liquide :

|               | Trouvé. |      |
|---------------|---------|------|
| Chlore .....  | 29,5    |      |
| Néodyme ..... | 39,7    | 39,8 |

Cette composition correspond à la formule  $\text{Pr}_2\text{Cl}_2$ . À une formule multiple, si l'on adopte la valence du métal, la valeur 143,5. Le chlorure de néodyme a donc la même formule que le chlorure de praséodyme dont il était d'ailleurs le principal constituant. Le chlorure de néodyme cristallin avait été étudiée par Masciocchi, elle est clinorhombique; le mélange des chlorures dans lesquels prédomine le néodyme donne des chlorures mixtes de formule et de forme cristalline variant au néodyme.

*Densité.* — Pour déterminer la densité, on a utilisé la méthode du flacon et opéré sur le sel séché sur le chlorure de calcium.

Une première détermination a été effectuée sur le sel qui avait été maintenu dans un air sec pendant 24 heures, une deuxième sur le sel rapidement séché, on a fourni les valeurs suivantes :

$$d_{4}^{18,5} = 2,282,$$

$$d_{4}^{18,5} = 2,27.$$

La première valeur présente plus de ga-

---

) VON SCHERLE, *Zeitschrift anorg. Chemie*, 1  
 ) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série,

aux conditions d'essorage des cristaux; j'adopterai la valeur probable

$$d_4^{16^\circ, 8} = 2,28.$$

On en déduit que le volume moléculaire est égal à 157.

Si l'on compare les deux chlorures de praséodyme et de néodyme, on obtient le tableau suivant :

|                      | Formule.                               | Densité. | Volume<br>moléculaire. |
|----------------------|----------------------------------------|----------|------------------------|
| Praséodyme . . . . . | $\text{Pr Cl}^3 7 \text{H}^2 \text{O}$ | 2,25     | 165,6                  |
| Néodyme . . . . .    | $\text{Nd Cl}^3 6 \text{H}^2 \text{O}$ | 2,28     | 157                    |

*Solubilité dans l'eau.* — Le chlorure de néodyme est très soluble dans l'eau à la température ordinaire. Dans la solution saturée, où surnagent à  $13^\circ$  les cristaux de chlorure, on a effectué un prélèvement de poids connu et déterminé la quantité de sel dissous après transformation en sulfate. 100<sup>g</sup> de la solution contiennent 49<sup>g</sup>,67 de sel supposé anhydre  $\text{NdCl}^3$ , et 71<sup>g</sup>,12 de sel à  $6\text{H}^2\text{O}$ ; ou bien encore, 100<sup>g</sup> d'eau dissolvent 98<sup>g</sup>,68 de sel anhydre et 246<sup>g</sup>,2 de sel hexahydraté. Cette solubilité est du même ordre de grandeur que les solubilités des chlorures de magnésium et de calcium.

J'ai déterminé à  $15^\circ$  la densité de la solution précédente, saturée à  $13^\circ$ , en opérant par la méthode du flacon. J'ai trouvé  $d_4^{15^\circ} = 1,74$ .

Si l'on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique dans la solution saturée de chlorure, le sel se précipite comme il convient, d'après la théorie des ions, puisqu'on introduit dans la solution de nouveaux ions chlore. Le même fait démontre également que le chlorure de néodyme ne s'unit pas, dans ces conditions, à l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de chlorure; dans ce dernier cas, la solubilité du sel est généralement augmentée.

J'ai étudié l'équilibre en présence des cristaux d'une

2. A  
aci  
tio  
sel  
10  
oru  
dé  
tio  
de  
e l  
ou  
14

à r  
i ba  
ntr  
re  
ces  
m  
res  
qu  
de  
de  
ody  
ouis  
ant  
sse  
emp  
est  
pré  
'eau  
par  
uil  
tion  
t c  
i él

jusqu'au voisinage du point de fusion, en le chauffant dans un bain d'acide sulfurique. Le chlorure, qui perd toujours des traces d'eau pendant l'échauffement, quelle qu'en soit la rapidité, fond à  $126^{\circ}$ , puis se solidifie à  $124^{\circ}$ ; il est impossible, à cause du départ de l'eau qui continue pendant la fusion, de rapprocher davantage ces deux températures. De nombreux essais ont conduit à admettre  $126^{\circ}$  comme la température de fusion la plus probable.

*Chaleur de dissolution dans l'eau.* — La comparaison des solubilités du chlorure de néodyme à la température ordinaire et à  $100^{\circ}$  a montré que la solubilité augmentait avec la température. D'après la loi du déplacement de l'équilibre avec la température, il en résulterait, si les deux solutions étaient en équilibre avec le même hydrate, que la chaleur de dissolution devrait être négative. Il s'agit ici de la chaleur de dissolution du sel dans une solution voisine de la saturation. J'ai trouvé que la chaleur de dissolution dans l'eau, qui n'est pas nécessairement la même que la précédente, était positive.

Le chlorure qui a servi aux deux expériences avait cristallisé dans l'eau ou dans une solution chlorhydrique, les valeurs obtenues dans les deux cas ont été sensiblement les mêmes. On a trouvé, en effet, pour la molécule,

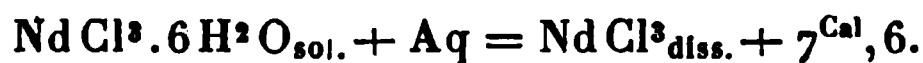
$$+ 7^{\text{Cal}}, 58 \text{ à } 16^{\circ},$$

$$+ 7^{\text{Cal}}, 64 \text{ à } 14^{\circ},$$

soit, en moyenne,

$$+ 7^{\text{Cal}}, 6 \text{ vers } 15^{\circ};$$

les quantités de sel dissous étaient comprises entre  $3^{\text{g}}$  et  $4^{\text{g}}$  pour un volume d'eau de  $300^{\text{g}}$ ,



Ces résultats s'accordent bien avec la non-existence d'un chlorhydrate de chlorure.



*de la solution de chlorure.* — La solution orure, additionnée de cristaux de chlorure laisse déposer le sel de néodyme; inversion de sel ammonium saturée précipite du monium quand on y dissout quelques cristaux de néodyme.

En dernier cas, on redissout le sel précipité par l'eau et il est facile de reconnaître le chlorure dans les cristaux qui se déposent par refroidissement. Ces faits, conformes à la théorie des ions, prouvent que les deux chlorures ne s'unissent pas dans les conditions précédentes.

Une solution concentrée de chlorure dissout abondamment le néodyme quand on la chauffe; par refroidissement, il se forme un magnifique dépôt cristallin de chlorure de néodyme, analogue à l'oxalochlorure étudié par M. Job (1). L'oxalate de néodyme se dissout dans les mêmes conditions, le sel qui se forme est abondant, il est constitué par un chlorure mixte de néodyme et de praséodyme. La méthode directe de préparation permet d'obtenir des oxalochlorures et de préparer des oxalates dans lesquels les métaux rares peuvent être mélangés à deux.

Le chlorure de néodyme, insoluble dans l'eau, se dissout dans la solution concentrée et chaude de chlorure de cobalt; au refroidissement, il se dépose quelques fines

cristaux cobalteux, nickелеux et ferreux, insolubles dans l'eau. Ils se dissolvent facilement dans le chlorure de cobalt; le premier forme une liqueur bleu foncée qui devient rose à froid, après avoir passé par des solutions intermédiaires; les trois solutions don-

---

(1) *Ann. chim. phys.*, t. CXXVI, 1898, p. 246.

de fines aiguilles par refroidissement, aiguilles constituées sans doute par l'oxalochlorure.

*du chlorure hydraté.* — Les cristaux de maintenus sous une cloche en présence d'acide ne paraissent éprouver aucune modification; ils restent brillantes.

Le séjour de trois semaines dans un milieu sec, a permis de constater que le poids constaté a été de 0,36 pour 100; cette perte correspondre à la dessiccation de la liqueur mère des cristaux et dont il est impossible de séparer complètement à cause de la viscosité de la solution. Les cristaux paraissent donc ne présenter aucune dissociation sensible à la température ordi-

*Exposition à l'air du chlorure hydraté.* — Le chlorure a été maintenu à l'étuve à une température de 115°; dans ces conditions, le sel diminue de poids en même temps qu'il y a départ de gaz aqueux. En suivant, jour par jour, les variations de poids, on n'a pu reconnaître, dans la vitesse, les caractéristiques du passage par certains états finis. Après un mois de séjour à l'étuve, dont la température a été portée vers la fin à 125°, on a obtenu un poids constant correspondant à une transformation presque complète en oxychlorure. En effet, en traitant par l'eau la matière solide, une petite quantité de chlorure est passée en solution, tandis que la plus grande partie reste insoluble sous forme d'oxychlorure. On a pu constater immédiatement dans l'acide chlorhydrique.

Enfin, l'eau de cristallisation, en agissant vers 115° sur le chlorure, l'a décomposée progressivement en oxychlorure sans que l'état final corresponde à une transformation complète; il restait encore une portion de chlorure partiellement déshydraté, mais non dé-

hlo  
s p  
le  
L'  
nés  
n, c  
rm  
rui

hlc  
is l  
chl  
t i  
son  
que  
chl  
ion  
pr  
(<sup>s</sup>  
de  
for  
re c

po  
m  
lor]

\*O<sub>1</sub>

ée

—

iteu  
. et  
Che  
m.,

l'a montré. Elle contient un terme, l'oxychlorure, la formule  $\text{NdOCl}$  sera légitimée par la suite, je n'ai pas encore déterminé la chaleur de formation pour connaître le signe de la chaleur dégagée par la réaction précédente, j'examine l'équation



Il est évident que des corps dont j'ai mesuré la chaleur de formation, ce qui permet de calculer l'énergie calorifique correspondante,  $35^{\text{Cal}},4 \times 3$ . Il en résulte nécessairement que l'oxychlorure est un terme intermédiaire dans le passage du chlorure anhydre à l'oxyde, que la première est également endothermique, mais qu'elle libère une quantité de chaleur inférieure en valeur à  $\frac{35^{\text{Cal}},4 \times 3}{2} = 53^{\text{Cal}},1$ .

Appliquons la loi de déplacement de l'équilibre avec la réaction (I); nous en concluons que, si le chlorure de néodyme est en équilibre à une certaine température, quand on élèvera la température, la réaction se déplacera dans le sens de la décomposition du chlorure.

L'action de masse nous donne également la rela-

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}^2} = K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}} \times \frac{1}{P_{\text{HCl}}},$$

où  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $P_{\text{HCl}}$  représentent les pressions de la vapeur d'eau et du gaz chlorhydrique, au moment de l'équilibre, et  $K$  une quantité qui ne dépend que de la température.

Il est donc évident que, si l'on maintient le gaz chlorhydrique à une pression constante, celle de l'atmosphère, la pression de la vapeur d'eau doit diminuer pour que l'équilibre soit maintenu, autrement dit,  $K$  diminue avec la température, il aura donc d'autant plus de chance d'éviter la

MATIG

que  
npéra  
décor  
de ce  
élevé  
quo  
forte  
ne n'a  
été au  
pérat  
l on  
group  
érisés  
que p  
tabli  
, mai  
qui in

t le s  
s une  
gaz c  
périe  
ain e  
inue  
si per  
de N

7

....

périe  
de cl

7

....

Le même sel, chauffé maintenant pendant 1 heure à  $130^{\circ}$ , n'a pas varié de poids.

Un troisième essai, effectué à  $130^{\circ}$  ( $0^{\text{g}}, 3121$  ont perdu  $0^{\text{g}}, 0786$ ), conduit encore à une perte de 25,18 pour 100.

Si l'on continue la dessiccation, en chauffant davantage, le monohydrate commence à perdre de l'eau vers  $170^{\circ}$ , et, après 1 heure de traitement à  $190^{\circ}$ , on obtient un état stable qui correspond au sel anhydre.

La perte d'eau entre  $130^{\circ}$  et  $190^{\circ}$  a été trouvée égale à  $0^{\text{g}}, 0159$ , soit une perte totale de  $0^{\text{g}}, 0945$ .

|                                                                  | Trouvée. | Calculée :<br>( $\text{Nd Cl}^3 6 \text{H}^2 \text{O}$<br>en $\text{Nd Cl}^3$ ). |
|------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Perte en eau totale.....                                         | 30,26    | 30,16                                                                            |
|                                                                  |          | Calculée :<br>( $\text{Nd Cl}^3 \text{H}^2 \text{O}$ en<br>$\text{Nd Cl}^3$ ).   |
| Perte en eau rapportée au poids<br>de sel hexahydraté initial... | 5,09     | 5,03                                                                             |

Nous tirons, des résultats précédents, un certain nombre de conclusions :

1° Une dessiccation, prolongée à  $105^{\circ}$ , produit le même résultat qu'une dessiccation plus rapide à  $130^{\circ}$ .

2° La dessiccation de  $\text{Nd Cl}^3 6 \text{H}^2 \text{O}$  dans le gaz chlorhydrique sec à  $105^{\circ}$  conduit à la préparation d'un nouvel hydrate,  $\text{Nd Cl}^3 \text{H}^2 \text{O}$ , qui reste stable dans ces conditions au delà de  $130^{\circ}$ .

3° En élevant la température progressivement jusqu'à  $190^{\circ}$ , le monohydrate perd lui-même son eau de cristallisation et se transforme alors en sel anhydre tout à fait pur, soluble dans l'eau en formant une liqueur claire.

4° Il importe de remarquer la concordance entre les valeurs trouvées précédemment et les nombres théoriques, concordance d'autant plus frappante que les cris-



disposais, soit environ  $1000^{\circ}$ ; il reste un résidu, pesant  $0^{\text{g}},1173$ , qui n'a pas l'aspect de l'oxyde de néodyme et est constitué comme nous allons le voir par un sel basique.

Du poids de sulfate neutre, on déduit la teneur du sel en néodyme :

|               | Trouvé. | Calculé :<br>$\text{NdCl}^3\text{H}^2\text{O}.$ |
|---------------|---------|-------------------------------------------------|
| Néodyme ..... | 53,16   | 53,54                                           |

La teneur du néodyme dans le corps cristallisé en fines aiguilles correspond à un sulfate acide  $\text{Nd}^2\text{O}^33\text{SO}^33\text{SO}^4\text{H}^2$  ou  $(\text{SO}^4)^3\text{NdH}^3$  :

|               | Trouvé. | Calculé :<br>$(\text{SO}^4)^3\text{NdH}^3.$ |
|---------------|---------|---------------------------------------------|
| Néodyme ..... | 32,98   | 33,02                                       |

La formule du sel basique,  $\text{Nd}^2\text{O}^3\text{SO}^3$ , concorde avec sa teneur en néodyme :

|               | Trouvé. | Calculé :<br>$\text{SO}^4(\text{Nd}^2\text{O}^2).$ |
|---------------|---------|----------------------------------------------------|
| Néodyme ..... | 69,52   | 69,15                                              |

On voit que c'est en étudiant les conditions de stabilité du sulfate dans un but analytique que j'ai été ainsi amené à reconnaître l'existence de ces sels acide et basique. J'y reviendrai longuement par la suite. Toutefois, je tiens à faire remarquer dès maintenant qu'au calcium et au magnésium correspondent des sulfates acides de formule identique. Il existe sans doute également des sels basiques, mais ils n'ont pas été signalés jusqu'ici.

*Sel anhydre.* — Je me suis contenté d'effectuer un dosage de chlore.

|              | Trouvé. | Calculé :<br>$\text{NdCl}^3.$ |
|--------------|---------|-------------------------------|
| Chlore ..... | 42,35   | 42,60                         |





*Deuxième méthode.* — M. Bourion et moi <sup>(1)</sup> avons indiqué une méthode nouvelle presque universelle pour transformer un oxyde ou, d'une façon plus générale, un sel oxygéné à acide volatil en chlorure anhydre. La méthode consiste à chauffer la matière première dans un double courant de chlore et de chlorure de soufre. Nous en avons fait l'application à l'oxyde de néodyme. Ce procédé convient très bien aussi pour la préparation du sel, à condition qu'on évite la fusion de la matière; dans le cas contraire, le chlorure fondu enrobe l'oxyde non transformé et l'achèvement de la réaction devient pratiquement impossible. On a trouvé pour le dosage du chlore :

| Trouvé. | Calculé. |
|---------|----------|
| 42,71   | 42,60    |

L'oxyde peut être remplacé par le sulfate, mais cette substitution ne présente aucun avantage, car la préparation est un peu plus lente. Toutefois, si l'on n'avait à sa disposition que le sulfate comme matière première, on économiserait du temps en opérant directement avec lui plutôt que d'en séparer préalablement l'oxyde.

*Troisième méthode.* — Les propriétés chlorurantes du mélange chlorhydrique et chlorure de soufre peuvent être appliquées pour hâter la dessiccation de l'hydrate dans le courant de gaz chlorhydrique et obtenir rapidement le sel anhydre pur. En conséquence on fait agir simultanément sur le sel hydraté le chlore, le gaz chlorhydrique et les vapeurs de soufre, la préparation devient alors très rapide.

Au lieu d'opérer sur le sel hydraté  $\text{NdCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , il vaut mieux évaporer rapidement la solution aqueuse de chlorhydrate et opérer directement sur la matière solide

---

(<sup>1</sup>) *Annales de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. V, p. 127.



de l'extrémité de la nacelle et progresse rapidement vers l'autre extrémité si le courant a une vitesse suffi-

sant. Au temps la matière augmente de volume tandis qu'elle se condense. L'absorption du gaz continue à se faire lentement; on peut augmenter la vitesse de la réaction en chauffant plus fortement; mais alors, au bout d'un certain temps, la matière s'affaisse, diminue de volume et finit par s'agglomérer en un magma qui n'est perméable aux gaz que par sa surface.

Après dix heures de chauffe, l'oxyde a donné une réaction de poids de 33,7 pour 100.

|                       |              | Calculé :                                                   |                                                 |
|-----------------------|--------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                       |              | (Nd <sup>2</sup> O <sup>3</sup><br>en Nd Cl <sup>3</sup> ). | (Nd <sup>2</sup> O <sup>3</sup><br>en Nd O Cl). |
| Reaction de poids.... | Trouvé. 33,7 | 49,25                                                       | 16,4                                            |

ce résultat correspond à une transformation par moitié en oxyde et oxychlorure.

Dans la deuxième expérience, j'ai chauffé autant que possible sans éviter la fusion et prolongeant longtemps la réaction j'ai pu obtenir une substance ne renfermant qu'une petite quantité d'oxychlorure.

|                | Trouvé. | Calculé :<br>Nd Cl <sup>3</sup> . |
|----------------|---------|-----------------------------------|
| Chlorure ..... | 41,41   | 42,60                             |

Il résulte de ce produit que le produit final contenait encore une partie d'oxychlorure pour 15 molécules de chlorure.

Un troisième essai effectué pendant 8 heures à une température qui n'a pas dépassé 450° a permis d'obtenir

C. MATIGNON

presque con  
it transforme

$$\frac{dCl^+}{dO^+} \dots \dots \dots 1$$

ci est presqu  
tenu que grâ  
'oxyde. La  
u insoluble.  
lorhydrique  
nstante de 2  
tion d'eau,  
s était seule

la méthode  
t utilisable p  
oruration se  
, à laquell  
et donne n  
sforme alors  
sant refroid  
rique aussit  
e pur, mais  
adant le ref  
ue la quant  
ade en mém  
nit en solutio  
chlorure an  
6 molécule  
re rose, don  
te, comme  
ut dans l'eau  
it de chaleu

nent une surchauffe locale avec production du bruit d'un fer rouge.

Le sel est très déliquescent, son état de division facilite l'absorption de l'humidité, aussi est-il nécessaire de prendre certaines précautions dans son maniement. Abandonnée à l'air, la poudre devient rapidement un liquide visqueux.

Le chlorure de néodyme fortement chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique peut être fondu si l'on opère avec un verre peu fusible comme celui d'Iéna; par refroidissement la masse liquide se solidifie en formant des aiguilles enchevêtrées présentant des facettes bien nettes, qui permettraient d'effectuer des mesures d'angle si le produit n'était pas aussi déliquescent. Ces aiguilles roses, avec une pointe de violet, sont transparentes. Quand leur température s'élève, la teinte se fonce de plus en plus et, au point de fusion, le chlorure est d'un vert foncé tirant sur le noir.

*Fusion.* — La sensibilité du chlorure à l'action de l'humidité à froid comme à chaud, ainsi qu'à l'action de l'oxygène, comme on le verra par la suite, oblige à déterminer le point de fusion pendant qu'on chauffe le sel dans un courant de gaz inerte bien desséché. Le chlorure est placé dans un petit creuset en porcelaine disposé au centre d'un tube en verre d'Iéna parcouru par un courant de gaz chlorhydrique bien sec. Ce creuset est maintenu par un petit équipage en platine qui le suit au moment de l'introduction. Une pince thermoélectrique platine-platine-iridié plonge dans le creuset et se trouve d'autre part en relation avec un millivoltmètre sensible tandis que la seconde soudure est maintenue à température constante. On détermine la température à la fusion et à la solidification. Quand la température s'abaisse lentement le liquide reste quelque temps surfondu, puisque, lorsque la

surfusion cesse, la température remonte au fusion. L'aiguille du voltmètre reçoit à ce moment une impulsion très nette, puis elle se fixe en un point qui correspond au plus à la température de fusion.

La température du chlorure fondu s'abaisse, l'aiguille reçoit une impulsion quand elle est à 79, elle remonte alors à 80 et s'y maintient un certain temps. La même expérience répétée deux fois donne les mêmes nombres. Si l'on élève maintenant progressivement la température, l'aiguille marque 80 quand le chlorure commence à fondre et  $80\frac{1}{2}$  quand il est complètement fondu.

Au lieu de laisser refroidir le sel tout à fait, on peut le fondre en grande partie et ne laisser que quelques parties solidifiées sur les bords du creuset, pour éviter le refroidissement; on évite ainsi en grande partie la surfusion; l'aiguille qui marquait 80 au moment de la solidification est remontée à  $80\frac{1}{2}$ . On doit donc marquer  $80\frac{1}{2}$  pour le point cherché, qui correspond à la graduation à  $785^{\circ}$ .

*Densité.* — Pour déterminer la densité du chlorure fondu, j'ai dû opérer dans un liquide sans action sur le sel comme le toluène. Après quelques essais, j'ai adopté son emploi, car ce liquide, avec les flacons à rodage, s'échappe toujours du flacon et il est difficile d'obtenir son équilibre sur la balance. J'ai remplacé le toluène par le nitrobenzène, liquide un peu moins volatil que le précédent et qui ne s'échappe pas à travers les rodages, il m'a donné toute satisfaction.

La moyenne de deux déterminations effectuées à différentes températures a donné la valeur  $d_4^{20} = 4,195$  rapportée à l'eau.

*Dissolvants.* — Le chlorure anhydre se dissout facilement dans l'alcool absolu en donnant une solution limpide dont l'existence est immédiatement probable par la grande quantité de chaleur dé-

est insoluble dans l'éther qui le précipite en partie de sa solution alcoolique sous forme d'un liquide visqueux se transformant lentement en cristaux bien nets et bien formés. Le chloroforme ne dissout pas davantage le chlorure anhydre; les chlorures d'arsenic, de phosphore, de soufre, d'étain, ont donné également des résultats négatifs.

J'ai fait des essais variés pour trouver un dissolvant du chlorure anhydre ne contenant pas d'oxygène dans sa molécule. J'attache, en effet, beaucoup d'importance à ce problème. Si l'on trouvait un semblable dissolvant dans lequel le sel soit un peu ionisé il serait facile d'isoler le métal par une simple électrolyse comme Kahlenberg <sup>(1)</sup> l'a fait d'une façon si élégante, en préparant le lithium par électrolyse de la solution de son chlorure dans la pyridine. La préparation sous cette forme constitue une expérience de cours des plus commodes à réaliser. Je n'ai pas réussi, du moins jusqu'ici, dans le cas du néodyme, à trouver le dissolvant désiré.

On sait que les chlorures anhydres se combinent facilement au gaz ammoniac et d'une façon générale aux ammoniaques composées. Or, quand des composés s'unissent facilement entre eux, il arrive souvent qu'ils peuvent se dissoudre réciproquement. Guidé par cette idée, j'ai été conduit à mettre en présence le chlorure anhydre et les amines. J'ai reconnu que la quinoléine, la toluidine, la métaxyldine, la diméthylaniline, la diphenylamine, l'isobutylamine, le pyrrol, la pipéridine, la nicotine, ne dissolvaient pas d'une façon sensible le chlorure aussi bien à chaud qu'à froid.

L'aniline, la phénylhydrazine, la métaxyldine paraissent en dissoudre de petites quantités.

---

<sup>(1)</sup> *J. Phys. Ch.*, t. III, p. 60.



is beaucoup de cas, le se  
ve un changement d'aspe  
ormation de composés d'a  
fait avec la pyridine un  
3. Le chlorure et la pyridi  
luits dans un flacon bou  
sec, on agite chaque jo  
après quelques semaine  
de la solution, puis on  
oche en présence d'acide  
rps cristallisé qui a ét  
oration autant que possib  
pyridine et avant l'effleur  
idu a été transformé en si  
trouvé ainsi, pour la ten  
ite :

|                  |       |
|------------------|-------|
|                  | Trouv |
| Néodyme. . . . . | 28,0  |

nant compte des difficulté  
on peut considérer comm  
inaison  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$   
formule de ce corps es  
on  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}, \text{H}_2\text{O}$   
et Koss (1), en précipite  
e l'oxyde dans la solution  
solubilité de la pyridine  
rdinaire (vers 15°) égale  
ne. On voit ici que la  
oute insuffisante pour le b  
dant de faire quelques es  
solution rose de néodyme

---

erichte, t. XXXV, 1902, p. 2622

donne immédiatement un précipité rose qui ne se redissout pas par le refroidissement.

Les traitements répétés avec la quinoléine ont montré une insolubilité à peu près complète aussi bien à froid. De plus, le sel abandonné à chaud au contact de la quinoléine n'a pas fixé cette dernière de façon sensible.

*de dissolution dans l'eau.* — Le chlorure se dissout instantanément dans l'eau en donnant une liqueur limpide.

Expériences de dissolution effectuées dans le but de comparer avec des poids respectifs de 1<sup>g</sup>,60 et 3<sup>g</sup>,275 de sel, ont donné vers 16° une quantité de chaleur de 35<sup>Cal</sup>,4 par molécule de sel.



En comparant la chaleur de dissolution du chlorure de néodyme avec celles des chlorures de calcium et de magnésium en quantités équivalentes, on obtient le Tableau ci-dessous, dans lequel le néodyme conserve toujours une moyenne.

|                           |                |
|---------------------------|----------------|
|                           | <sup>Cal</sup> |
| 1a Cl <sup>3</sup> .....  | + 17,48        |
| 1Nd Cl <sup>3</sup> ..... | + 23,6         |
| 4g Cl <sup>3</sup> .....  | + 35,48        |

La donnée précédente, combinée avec la chaleur de dissolution du sel hydraté + 7<sup>Cal</sup>,6, permet d'en conclure la chaleur de hydratation de Nd Cl<sup>3</sup> 6 H<sup>2</sup>O



En comparant, sous les mêmes conditions, les 6 H<sup>2</sup>O en se fixant sur



où les aiguilles commencent à s'effleurir d'une façon manifeste ; voici les pesées successives :

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| <sup>g)</sup><br>2,2086  | <sup>g)</sup><br>2,1589  |
| $\alpha$ 1,0703          | $\alpha'$ 1,0339         |
| $\beta$ 1,0537           | $\beta'$ 1,0178 effleuri |
| $\gamma$ 1,0467 effleuri |                          |

finalement tout se transforme en sulfate ; les poids obtenus sont alors :

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 0 <sup>g</sup> ,7823 | 0 <sup>g</sup> ,7631 |
|----------------------|----------------------|

On en déduit que 100<sup>g</sup> de la dissolution contiennent 30<sup>g</sup>,80 et 30<sup>g</sup>,74 de sel anhydre, soit une moyenne de 30<sup>g</sup>,77. Autrement dit, 100<sup>g</sup> d'alcool absolu dissolvent à 20° 44<sup>g</sup>,50 de chlorure de néodyme anhydre.

La considération des pesées intermédiaires conduit à la formule de la combinaison alcoolique. En représentant la formule par  $\text{NdCl}^3\text{XC}^2\text{H}^6\text{O}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  donnent à  $x$  les valeurs 3,10, 3,0 et 2,95,  $\alpha'$  et  $\beta'$  fournissent 3,07 et 2,94. Les valeurs de  $x$  qui correspondent aux cristaux ayant subi un commencement de dissociation sont alors un peu inférieures à 3, qui est nécessairement la valeur théorique.

Le chlorure de néodyme et l'alcool absolu forment donc le composé  $\text{NdCl}^33\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$  (<sup>1</sup>).

La formule a été vérifiée en faisant le dosage du néodyme dans un produit provenant d'une préparation faite sur une quantité notable de matière :

|              | Trouvé. | Calculé :<br>$\text{NdCl}^33\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ . |
|--------------|---------|-------------------------------------------------------------|
| Néodyme..... | 36,5    | 36,98                                                       |

---

(<sup>1</sup>) MEYER et KOSS (*Berichte*, t. XXXV, p. 2622) ont préparé un semblable alcoolate de didyme  $\text{DiCl}^33\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ .

Le chlorure de néodyme alcoolique 1901 a été abandonné dans un exsiccateur 1902. La perte de l'alcool sur les échantillons A et B a été déterminée par des analyses en novembre 1901, janvier, mai 1902. Les analyses établissent nettement la nature alcoolique en un composé monomérique mais dissociable cependant lui-même, telle qu'en six mois, par exemple, la teneur en alcool a augmenté seulement de 0,1 pour cent.

Je cite quelques analyses :

| Après 3 mois. |      |      |
|---------------|------|------|
|               | A.   | B.   |
| Néodyme.....  | 48,7 | 47,2 |

| Trouvé après 6 mois. |      |       |
|----------------------|------|-------|
|                      | A.   | B.    |
|                      | 48,8 | 48,10 |

Ces valeurs ne sont pas modifiées après un abandon dans un milieu sec pendant dix mois.

L'alcool forme donc les deux produits  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

*Propriétés de  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .*  
 sous la forme de fines aiguilles éblouissantes qui disparaissent bien vite à l'air.  
 Examinées au microscope polarisant, elles agissent sur la lumière polarisée, s'éteignent parallèlement à la direction qui porterait à croire qu'elles sont cristallines.  
 Toutes ces aiguilles sont de belle forme ; elles sont fines, transparentes.

La solution alcoolique brûle sans

aucune coloration particulière, on a opéré comparative-ment avec l'alcool pur et la solution. De même, un fil de platine imprégné de chlorure et porté dans un bec Bunsen ne produit aucune coloration.

*Chaleur de dissolution dans l'alcool absolu.* — La chaleur de dissolution dans l'alcool absolu a été déterminée en opérant dans une fiole en verre mince placée au sein du calorimètre. Le sel a été préalablement désagré-é en opérant rapidement dans une atmosphère de gaz car-bonique bien sec. Deux déterminations ont donné la va-leur moyenne de  $+ 21^{\text{Cal}}, 54$  :



La chaleur dégagée est notablement plus faible que celle qui correspond à la dissolution dans l'eau.

*Poids moléculaire du sel.* — J'ai utilisé la solubilité dans l'alcool pour déterminer la grandeur du poids molé-culaire du chlorure par la méthode ébullioscopique de Raoult. Cette méthode, moins sensible que la méthode cryoscopique, permet d'opérer avec des solutions plus concentrées, ce qui compense, dans une certaine mesure, la moindre sensibilité. De plus, le sel n'étant pas sensi-blement ionisé dans l'alcool, la méthode doit donner en général le poids moléculaire exact. J'ai effectué trois dé-terminations avec un thermomètre préalablement main-tenu à  $78^{\circ}$  et par une journée sans variation de pression sensible ; elles m'ont donné les résultats suivants :

|          | E.           | P.           | M.  |
|----------|--------------|--------------|-----|
|          | <sup>0</sup> | <sup>8</sup> |     |
| I.....   | 0,127        | 2,74         | 248 |
| II.....  | 0,154        | 3,12         | 233 |
| III..... | 0,557        | 11,11        | 230 |

où E, P, M représentent respectivement l'élévation du point d'ébullition, la quantité de sel dissous dans  $100^{\text{g}}$

d'alcool absolu et le poids moléculaire calculé d'après la formule classique

$$K = M \frac{P}{E}.$$

J'ai adopté pour K la valeur 11,5 déterminée par Beckmann quand le liquide ébullioscopique est l'alcool.

Si l'on tient compte seulement de la première et de la dernière expérience qui présentent le plus d'écart et qu'on calcule le poids moléculaire d'après l'élévation du point d'ébullition à l'origine, on est conduit à la valeur 253.

Or, si le chlorure contient trois atomes de chlore dans sa molécule, le poids moléculaire théorique est égal à 250 [ $Nd_{III} = 143,5$ ]; s'il ne contient que deux atomes de chlore, le poids moléculaire devient les  $\frac{2}{3}$  de 250 = 166,6.

Les valeurs précédentes ne laissent aucun doute sur le choix à faire. La molécule de chlorure de néodyme contient donc 3 Cl et la quantité de métal qui leur est unie, 143,5, représente le poids atomique du néodyme ou l'un de ses multiples.

Pour achever d'établir la formule du chlorure, j'ai utilisé la méthode cryoscopique en prenant l'eau comme dissolvant; le sel étant ionisé, il sera possible, d'après les lois de Raoult, de dégager la formule du corps de l'abaissement moléculaire et par suite d'en déduire le poids atomique.

J'ai effectué trois déterminations en dissolvant des poids connus du chlorure hydraté  $NdCl^3 6H^2O$  dans 100 d'eau. En voici les résultats :

|          | Eau. | Sel.  | Abaissement<br>mesuré. | Sel<br>par 100 d'eau. | Abaissement<br>moléculaire. |
|----------|------|-------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| I.....   | 93,4 | 3,20  | <sup>0</sup><br>0,565  | 3,426                 | 59,2                        |
| II.....  | 90,3 | 2,68  | 0,50                   | 2,967                 | 60,3                        |
| III..... | 90,7 | 1,145 | 0,23                   | 1,262                 | 65,5                        |

En combinant I et II pour calculer l'abaissement limite, on obtient 67, avec I et III on a 69, soit en moyenne 68. Or, Raoult a trouvé pour les abaisséments moléculaires limites des sels fournis par un radical métallique trivalent et trois radicaux acides monovalents les valeurs indiquées dans le Tableau suivant <sup>(1)</sup> :

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
| Al Cl <sup>3</sup> .....                   | 64,5 |
| Cr Cl <sup>3</sup> .....                   | 65   |
| (Az O <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> Al ..... | 65,4 |
| Nd Cl <sup>3</sup> .....                   | 68   |

Dans la molécule du chlorure de néodyme se trouve donc un radical métallique monovalent ; autrement dit Nd = 143,5 représente le poids atomique.

On voit d'ailleurs que les formules Nd<sup>2</sup> Cl<sup>3</sup>, Nd<sup>3</sup> Cl<sup>3</sup> conduiraient à des *abaisséments moléculaires tout à fait différents*. En effet, d'après Raoult, dans les conditions de concentration où j'ai opéré, un radical acide monovalent (Cl, AzO<sup>3</sup>, etc.) produit un abaissement de 20, les radicaux métalliques monovalent, divalent, trivalent donnent respectivement des abaisséments de 15, 8, 5 à 6.

On en déduit *a priori* les abaisséments moléculaires théoriques :

|                                       |                 |      |
|---------------------------------------|-----------------|------|
| Nd Cl <sup>3</sup> .....              | 20 × 3 + 6      | = 66 |
| Nd <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> ..... | 20 × 3 + 2 × 8  | = 76 |
| Nd <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> ..... | 20 × 3 + 3 × 15 | = 95 |

Les expériences s'accordent uniquement avec la formule Nd Cl<sup>3</sup>.

La deuxième formule en désaccord avec la théorie des échanges de valences dans les formules de constitution peut être éliminée *a priori*. Le néodyme est donc un élément trivalent.

---

(<sup>1</sup>) *Annales de Chim. et Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. IV, p. 411.



Ainsi en combinant les études ébullioscopique et cryoscopique dans deux dissolvants, l'un ionisant et l'autre non ou faiblement ionisant, j'ai déterminé le poids moléculaire du sel, fixé le choix du nombre proportionnel représentant l'atome et par réciprocité déterminé en même temps la valence.

Les faits précédents s'accordent avec les résultats obtenus précédemment par M. Muthmann<sup>(1)</sup>, avec le chlorure de cérium; par M. Braüner<sup>(2)</sup>, avec le chlorure praséodyme.

Ils se trouvent d'ailleurs confirmés par l'isomorphisme des sels de bismuth et des sels de métaux rares, isomorphisme mis en évidence par M. Göste Bödemann<sup>(3)</sup>, et que MM. Urbain et Lacombe<sup>(4)</sup> ont eu l'heureuse idée d'utiliser dans leurs fractionnements.

Afin de préciser la marche de la dissociation du sel dans les solutions aqueuses, j'ai effectué de nombreuses déterminations cryoscopiques sur des solutions étendues; toutefois, comme l'appareil dont je me servais ne comportait pas une précision suffisante pour les liqueurs très étendues, je me propose de reprendre ces recherches dans des conditions meilleures avant de les communiquer et d'en discuter les résultats.

J'ai soumis le chlorure de néodyme anhydre à un certain nombre de réactifs pour en fixer les propriétés chimiques.

*Action de l'hydrogène.* — Le chlorure anhydre chauffé dans l'hydrogène rigoureusement sec n'éprouve aucune modification quand la température s'élève jusqu'à 1000°. Sa chaleur de formation égale à 249<sup>Cal</sup>,4 donne un déga-

---

(<sup>1</sup>) MUTHMANN, *Berichte*, t. XXXI, 1898, p. 1829.

(<sup>2</sup>) BRAÜNER, *Proc. chem. Soc.*, t. XVII, p. 65.

(<sup>3</sup>) GÖSTE BÖDMANN, *Berichte*, t. XXXI, 1898, p. 1237.

(<sup>4</sup>) URBAIN et LACOMBE, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 84.

gement de chaleur moyenne de  $83^{\text{Cal}},1$  par fixation de chaque atome de chlore. Cette quantité dépasse notablement la chaleur de fixation d'un atome de chlore éliminable par l'hydrogène dans les conditions précédentes de température.

*Action de l'oxygène.* — Les chaleurs de formation de l'oxyde et du chlorure de néodyme indiquent que cet élément a pour l'oxygène et le chlore des affinités du même ordre, je veux dire par là que ces composés occupent la même place dans le tableau des oxydes et chlorures rangés par ordre des chaleurs de formation croissantes; il en résulte que l'oxygène doit déplacer le chlore du chlorure, de même que le chlore déplace l'oxygène de l'oxyde. C'est ce que j'ai constaté, en effet.

Le chlorure de néodyme est d'abord chauffé jusqu'à sa température de fusion; à ce moment un aspirateur introduit dans le tube qui contient la nacelle un courant d'air desséché à travers une colonne de  $\text{P}^2\text{O}^5$ , l'oxygène réagit lentement sur le chlorure en dégageant du chlore reconnaissable, soit à son odeur, soit à son action sur l'iodure de potassium. Il est facile de suivre la transformation dans la nacelle; le chlorure fondu est brun, presque noir, tandis que les parties transformées sont claires. Ces parties claires s'accumulent à l'extrémité de la nacelle atteinte par le courant d'air par suite d'une aspiration progressive du chlorure fondu, en formant un énorme champignon, tandis que la nacelle ne renferme plus qu'une couche assez mince de corps bien cristallisé.

Le bourrelet de l'extrémité est constitué par un agrégat de fines aiguilles roses, formant un ensemble très dur qu'on ne peut détacher de la nacelle en platine que grâce à sa facile déformation; les parties restées dans la nacelle sont mieux cristallisées, en magnifiques paillettes roses.  $2^{\text{g}}$ , 3836 de sel anhydre ont éprouvé une perte de poids de

C. MATIGNON.

53 après une chauffe prolongée à température inférieure à 1000°.

Trouvée.

Perte..... 22,03

la réaction de l'oxygène au-dessous de 1000°, le chlorure est transformé en oxychlorure.



En effet, l'expérience reprise pendant une semaine a conduit à une nouvelle variation de poids de la vapeur d'eau. — L'oxygène agit comme l'oxygène.

On a entraîné lentement la vapeur d'eau, en faisant barboter de l'hydrogène dans un récipient rempli d'eau tiède, la réaction est lente et exige environ 4 heures pour donner 36,013. Elle présente les mêmes caractéristiques. On reconnaît la fin de la réaction quand il n'y a plus départ de gaz chlorure. On a trouvé :

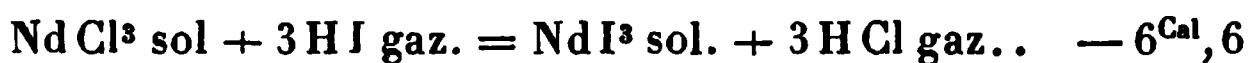
Trouvée.

Perte ..... 21,73

Le même traitement poursuivi pendant une semaine a modifié le poids de l'oxychlorure. L'oxygène ou de la vapeur d'eau fondu constitue une bonne réaction de l'oxychlorure cristallisé. Excepté les cristaux les mieux formés ressemblant à la fluorine, ils n'ont pas d'action sensible et sont probablement cubiques.

*Chlore.* — Le chlore à froid n'est pas absorbé par le chlorure anhydre. Il en est de même du chlore sous pression. J'ai abandonné pendant trois ans un poids connu de sel anhydre dans un tube scellé contenant du chlore liquide en excès. Ce dernier n'a aucune action, ni chimique ni physique, l'aspect du sel ne se modifie point, et, malgré les variations de température extérieure auxquelles le tube était soumis, il ne s'est formé aucun cristal. En laissant dégager le chlore, on a retrouvé le chlorure avec son poids et son aspect initial. Le chlorure est donc insoluble dans le chlore liquide à une température voisine de la température ordinaire.

*Gaz iodhydrique.* — L'action du gaz iodhydrique sur le chlorure donne, comme on le sait, une méthode générale pour préparer les iodures à partir des chlorures; la réaction est d'ailleurs réversible. En tenant compte des chaleurs de formation du chlorure et de l'iodure déterminées toutes deux par moi, on obtient l'équation thermique suivante :



Pour chaque température, le rapport des pressions des deux gaz hydracides à l'équilibre est constant :

$$\frac{P_{\text{HI}}}{P_{\text{HCl}}} = K.$$

Quand la température s'élève, la loi du déplacement de l'équilibre indique que  $K$  diminue avec la température, c'est-à-dire que, la pression du gaz iodhydrique restant constante, la pression d'acide chlorhydrique qui lui fait équilibre va en augmentant. Il en résulte qu'il y a intérêt à effectuer la réaction précédente à la température la plus élevée possible, puisque, d'une part, la vitesse de réaction

augmente et que, d'autre part, la pression de vapeur limite augmente dans les mêmes conditions. Nous allons voir d'autre part que la température est limitée par la nécessité d'éviter la fusion du mélange des deux sels, de sorte qu'en réalité la réaction est difficile à conduire.

Un courant de gaz iodhydrique bien pur est amené dans le tube qui contient la nacelle de sel anhydre; quand tout l'air est chassé et que le gaz à la sortie est complètement absorbé par une solution aqueuse, on commence à chauffer le tube, il nous l'avons vu précédemment, chauffer assez pour que la réaction ne soit pas trop lente, mais il faut éviter la fusion.

Au fur et à mesure que la transformation en iodure se produit, on atteint une certaine température pour laquelle on passe par le mélange eutectique pendant au point de fusion le plus bas. Il faut éviter la fusion quand on atteint ce mélange critique, ensuite élever la température progressivement jusqu'à ce que le point de fusion du mélange s'élève lui-même par remontrant au point de fusion de l'iodure.

Si l'on atteint à un moment donné le point critique du système binaire, la transformation est telle qu'elle ne se produit plus que par la surface. Dans ces conditions, elle devient pratiquement impossible.

On peut se laisser guider dans une certaine mesure par la transformation éprouvée par l'iodure. On chauffe à une certaine température que je n'ai pas encore déterminée l'iodure devient subitement noir; il convient de manière à éviter cette température ou du moins à ne la dépasser qu'insensiblement.

J'ai suivi la marche de l'ioduration en pesées successives; quand elle est terminée

re jusqu'à sa température de fusion et je laisse  
 dir toujours dans le courant gazeux.

iodure fondu est un liquide noir qui conserve sa  
 pendant la solidification; si on laisse maintenant  
 température s'abaisser lentement, le produit noir  
 et subitement clair à l'extrémité de la nacelle la  
 refroidie par le courant gazeux et le changement de  
 progresse rapidement à l'autre extrémité. Il y a là  
 nment une transformation allotropique manifestée  
 nent par le changement de teinte.

ersement, quand on chauffe l'iodure à partir de la  
 rature ordinaire, on repasse rapidement par la tem-  
 ure de transformation.

effectué trois expériences; dans la première, le  
 ge avait éprouvé un commencement de fusion de  
 que l'expérience fut interrompue, elle correspondait  
 à une augmentation de poids de 94,62 pour 100,  
 que la réaction complètement achevée eût donné  
 0.

deux autres ont fourni les variations de poids sui-  
 vantes :

|                            | I.     | II.    | Calculé. |
|----------------------------|--------|--------|----------|
| d'iodure rapporté au poids |        |        |          |
| chlorure.....              | 207,25 | 208,91 | 209,60   |

us rencontrons encore ici une véritable méthode de  
 ration de l'iodure anhydre. Ce corps est d'une sen-  
 sibilité remarquable aux moindres traces d'eau ou d'oxy-  
 gène et il faut des précautions multiples pour l'obtenir à  
 l'état pur.

*Préparation du gaz bromhydrique.* — J'ai remplacé dans  
 l'expérience précédente le gaz iodhydrique par le gaz  
 bromhydrique; le bromure se prépare dans les mêmes  
 conditions que l'iodure et avec les mêmes précautions.  
 43 de chlorure ont donné une substance pe-

sant  $1^{\circ}$ , 4172 :



|                                        | Trouvé. | Calculé. |
|----------------------------------------|---------|----------|
| Poids de bromure rapporté au chlorure. | 151,7   | 153,20   |

Le bromure, comme le chlorure, présente à chaud une coloration foncée qui faiblit peu à peu par refroidissement, pour donner à la température ordinaire un corps qui rappelle tout à fait le chlorure, tant par sa teinte que par sa forme cristalline. Les deux sels sont évidemment isomorphes.

Le changement de teinte brusque qui se produit avec l'iodure se produit aussi progressivement avec les chlorure et bromure ; ces derniers éprouvent sans doute une modification analogue à celle de l'iodure, mais la transformation est progressive, elle paraît se faire avec équilibre dans un certain intervalle de température.

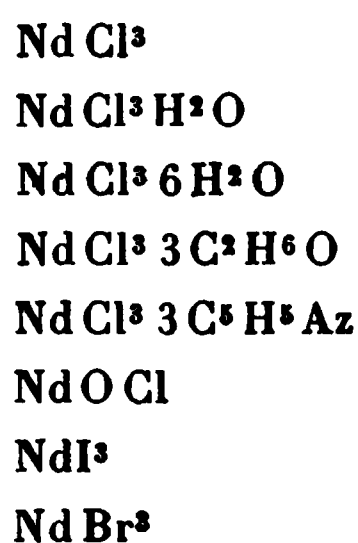
J'ai soumis ce chlorure anhydre à des essais variés pour en fixer les propriétés. Le sodium le réduit facilement et le métal néodyme ne cristallise pas dans un excès de sodium ; j'ai pu préparer ainsi d'assez grandes quantités de ce métal, qui n'a pas perdu son brillant après trois années de séjour dans l'oxygène et l'hydrogène, ou même le gaz ammoniac liquéfié à la température ordinaire.

Il ne se forme pas de néodyme-ammonium dans ce dernier cas.

Les sulfures d'étain, d'arsenic, d'aluminium effectuent la double décomposition avec le chlorure de néodyme et permettent d'obtenir du sulfure de néodyme, etc. Je reviendrai d'ailleurs sur toutes ces questions dans des Mémoires détaillés.

Je réunis ici les principales constantes physiques du chlorure de néodyme déterminées au cours du présent

travail et je rappelle que j'ai préparé à l'état cristallisés les combinaisons suivantes :



|                                                                                                 |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Densité du sel hydraté.....                                                                     | 2,28                    |
| Point de fusion du sel hydraté.....                                                             | 126°                    |
| Densité du sel anhydre $d_4^{18}$ .....                                                         | 4,195                   |
| Point de fusion du sel anhydre.....                                                             | 785°                    |
| 100 <sup>g</sup> d'eau dissolvent en sel anhydre à 13°..                                        | 98 <sup>g</sup> ,68     |
| 100 <sup>g</sup> eau dissolvent à 100°.....                                                     | 140 <sup>g</sup>        |
| 100 <sup>g</sup> alcool dissolvent à 20°.....                                                   | 44 <sup>g</sup> ,50     |
| 100 <sup>g</sup> pyridine dissolvent vers 15°.....                                              | 1 <sup>g</sup> ,8       |
| Chaleur de dissolution de Nd <sup>2</sup> O <sup>3</sup> dans l'acide chlorhydrique étendu..... | + 105 <sup>Cal</sup> ,5 |
| Chaleur de dissolution dans l'eau du sel hydraté.....                                           | + 7 <sup>Cal</sup> ,6   |
| Chaleur de dissolution dans l'eau du sel anhydre.....                                           | + 35 <sup>Cal</sup> ,40 |
| Chaleur de dissolution dans l'alcool absolu.                                                    | + 21 <sup>Cal</sup> ,5  |
| Chaleur de formation du sel anhydre Nd + Cl <sup>3</sup> .....                                  | + 249 <sup>Cal</sup> ,4 |





## ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE NÉODYME ANHYDRE;

PAR MM. C. MATIGNON ET R. TRANNOY.

---

Le gaz ammoniac est sans action sur le chlorure de néodyme vers 1000°. A la température ordinaire, le chlorure anhydre (1) absorbe le gaz ammoniac sec en augmentant considérablement de volume en même temps que la teinte rose s'accroît. Il se produit un dégagement de chaleur considérable. Les combinaisons qui se sont formées ont été étudiées par deux procédés différents. Dans une première expérience, on a saturé par le gaz ammoniac un poids connu de sel anhydre maintenu dans un mélange de glace et de sel; l'absorption complète exige un contact prolongé. 5<sup>g</sup>,4322 de sel ont ainsi absorbé 4<sup>g</sup>,3693 de gaz bien desséché à travers une épaisse colonne de sodium, en donnant une combinaison rapprochant de  $\text{NdCl}_3 \cdot 12 \text{AzH}_3$ . Ce composé d'addition, chauffé progressivement au bain-marie ou dans un bain d'huile, dégage de l'ammoniac à certaines températures qui ont été notées en même temps que les pertes de poids correspondantes. On a pu réaliser ainsi une décomposition progressive et déceler en passant toutes les combinaisons intermédiaires avec leur température de dissociation sous la pression atmosphérique.

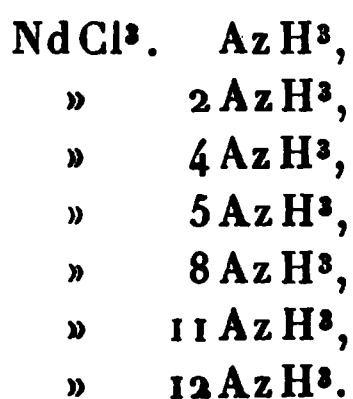
D'autre part, 2<sup>g</sup>,1805 et 3<sup>g</sup>,4604 du même chlorure ont été enfermés dans deux tubes scellés avec du gaz

---

(1) C. MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 289; t. CXL, 1905, p. 1181.

ammoniac liquéfié; celui-ci est absorbé par le sel dont la teinte rosée se fonce davantage. Après un contact de plusieurs semaines et vérification de la présence d'un excès d'ammoniac liquide, les combinaisons formées ont été étudiées en procédant de la façon suivante : Le tube est ouvert après refroidissement dans un mélange d'éther et de neige carbonique; on le porte ensuite dans le chlorure de méthyle bouillant à  $-23^{\circ}$ . A cette température, tout l'excès d'ammoniac se dégage en laissant une combinaison qui, comme nous le verrons tout à l'heure, a bien comme composition  $\text{NdCl}^3 \cdot 12\text{AzH}^3$ . On a élevé ensuite progressivement la température de ce composé d'addition et noté les températures pour lesquelles il y a dégagement de gaz ammoniac. Ce dernier est dosé à la fois par la variation de poids avant et après chaque dégagement et par la mesure du volume recueilli sur le mercure.

Ces deux expériences, jointes à l'étude précédente, ont démontré l'existence des composés d'addition suivants :



A la sortie du chlorure de méthyle, la combinaison a été portée dans la glace fondante, puis chauffée successivement au bain-marie, au bain d'huile et au bain de nitrates.

Nous donnons les résultats pour l'expérience faite avec 3<sup>g</sup>,46 de chlorure. Le départ de  $\text{AzH}^3$  correspond théoriquement à un dégagement gazeux de 308<sup>cm</sup><sup>3</sup>,9, mesurés à 0° et sous la pression normale et à une diminution de poids de 0<sup>g</sup>,2352.

|                         | Température<br>de<br>décomposition. | Perte de poids |           | Volume de $\text{AzH}^3$<br>recueilli |          |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------|---------------------------------------|----------|
|                         |                                     | trouvée.       | calculée. | trouvé.                               | calculé. |
| $1 \text{ AzH}^3 \dots$ | $-23^\circ - 0^\circ$               | »              | 0,2352    | 312,3                                 | 309      |
| $3 \text{ AzH}^3 \dots$ | $18 - 34$                           | 1,3453         | 1,4112    | 980                                   | 927      |
| $3 \text{ AzH}^3 \dots$ | $78 - 80$                           |                |           | 911                                   | 927      |
| $1 \text{ AzH}^3 \dots$ | 115-120                             | 0,2921         | 0,2352    | 408                                   | 309      |
| $2 \text{ AzH}^3 \dots$ | 155-160                             | 0,4162         | 0,4704    | 506                                   | 618      |
| $3 \text{ AzH}^3 \dots$ | 115-160                             | 0,7083         | 0,7056    | 914                                   | 927      |
| $1 \text{ AzH}^3 \dots$ | 250-260                             | 0,2199         | 0,2352    | 284                                   | 309      |
| $1 \text{ AzH}^3 \dots$ | 360                                 | 0,2003         | 0,2352    | 250                                   | 309      |

Les deux derniers résultats sont trop faibles, mais les autres expériences permettent de corriger les valeurs fournies par ces nombres évidemment mal déterminés. C'est ainsi que l'essai conduit avec 5<sup>g</sup>,4322 de chlorure a éprouvé, vers 250° et 360°, les diminutions de poids de 0<sup>g</sup>,3910 et 0<sup>g</sup>,3625, au lieu de 0<sup>g</sup>,37, valeur théorique.

On remarquera également que les variations de poids ainsi que les dégagements gazeux vers 115° et 155° ne donnent pas des valeurs bien concordantes, mais l'ensemble des deux, au contraire, correspond très exactement à 3<sup>mol</sup> de gaz ammoniac. D'ailleurs, les autres expériences ont également corrigé ces valeurs.

A 360°, les 12<sup>mol</sup> d'ammoniac fixées sont toutes mises en liberté et l'on retrouve le sel anhydre.

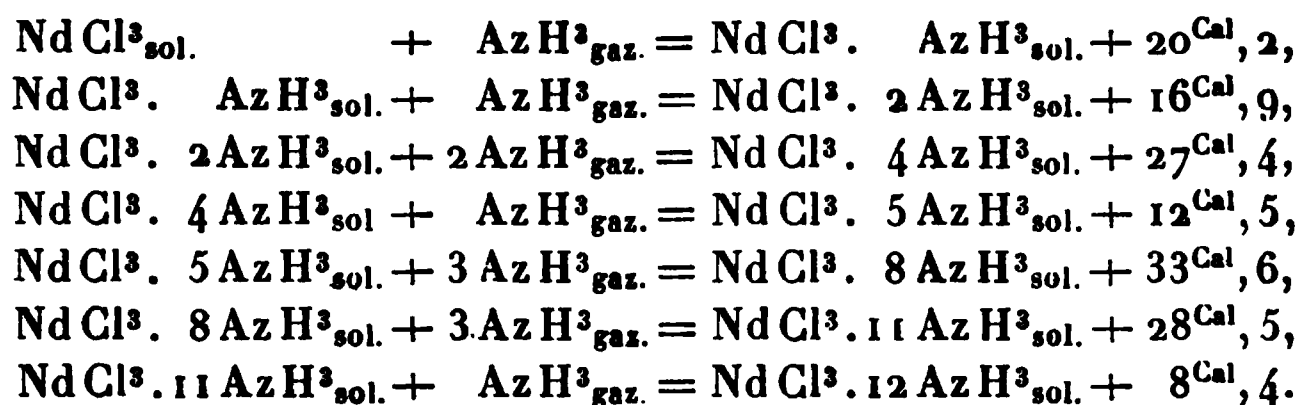
Les sept combinaisons, formées par le gaz ammoniac et le chlorure de néodyme, sont dissociables sous la pression atmosphérique à des températures voisines de celles indiquées en  $t$ ,

|                                                  | $t$ .       | T.          | Q.     |
|--------------------------------------------------|-------------|-------------|--------|
| $\text{NdCl}^3. \text{ AzH}^3 \dots \dots \dots$ | $360^\circ$ | $633^\circ$ | $20,2$ |
| » $2 \text{ AzH}^3 \dots \dots \dots$            | 255         | 528         | 16,9   |
| » $4 \text{ AzH}^3 \dots \dots \dots$            | 157         | 430         | 13,7   |

|                                                | $\Delta$     | T.           | Q.             |
|------------------------------------------------|--------------|--------------|----------------|
|                                                | <sup>o</sup> | <sup>o</sup> | <sup>Cal</sup> |
| Nd Cl <sup>3</sup> . 5 Az H <sup>3</sup> ..... | 117          | 390          | 12,5           |
| » 8 Az H <sup>3</sup> .....                    | 79           | 352          | 11,2           |
| » 11 Az H <sup>3</sup> .....                   | 26           | 299          | 9,5            |
| » 12 Az H <sup>3</sup> .....                   | —10          | 263          | 8,4            |

En appliquant à ces combinaisons ammoniacales la loi de constance de la variation d'entropie, mise en évidence par l'un de nous (<sup>1</sup>), on déduit immédiatement de la connaissance des températures absolues de dissociation T la chaleur dégagée Q dans la formation de ces combinaisons, à partir de 1<sup>mol</sup> de gaz ammoniac. Pour la première, par exemple, la chaleur de fixation de Az H<sup>3</sup> est égale à  $633 \times 0^{\text{Cal}},032$ , soit  $20^{\text{Cal}},2$ .

On a, pour chacun des composés, la relation thermique suivante :



Ainsi, le gaz ammoniac, en se fixant sur 1<sup>mol</sup> de chlorure de néodyme, dégage le chiffre énorme de  $147^{\text{Cal}},5$ . Nous avons vu que le chlorure de samarium, dans les mêmes conditions, avait fourni  $147^{\text{Cal}}$  (<sup>2</sup>).

Le chlorure octohydraté de néodyme n'a pas son correspondant dans la série des composés ammoniacaux.

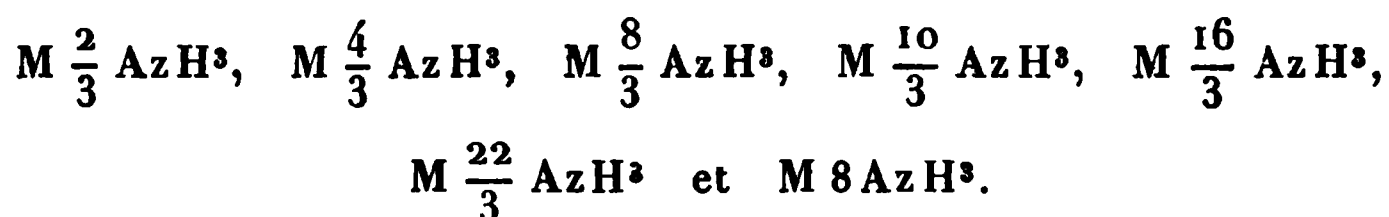
Les études ébullioscopiques et cryoscopiques ont montré (<sup>3</sup>) que la formule du chlorure de néodyme était

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 103.

(<sup>2</sup>) MATIGNON et TRANNOY, *Comptes rendus*, t. CLX, 1905, p. 141.

(<sup>3</sup>) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 289.

bien  $\text{NdCl}_3$ . La simplicité des formules précédentes s'accorde bien avec la trivalence du néodyme; la divalence de ce métal aurait conduit aux formules compliquées suivantes :



On trouve là une confirmation *a priori* de la formule rigoureusement établie.



**S ÉQUILIBRES CHIMIQUES CONSTATÉS DANS L'ACTION DE  
SIEURS BASES MISES SIMULTANÉMENT EN PRÉSENCE DE  
IDE PHOSPHORIQUE;**

PAR M. BERTHELOT.

isant le *Bulletin de la Société chimique de Paris*,  
ain 1906, 3<sup>e</sup> série, t. XXXV-XXXVI, n° 11, p. 755,  
uve l'analyse d'un travail de M. Quartaroli, publié  
e numéro du 22 septembre 1905 de la *Gazette chi-*  
*italienne : Sur l'équilibre chimique de cer-*  
*bases mises simultanément en contact avec*  
*le phosphorique*, travail qui m'avait échappé.

et relatif à un Mémoire sur le même sujet, que  
publié dans les *Comptes rendus de l'Académie*  
*ciences*, dans la séance du 24 juin 1901, p. 1517,  
XXII, et reproduit dans les *Annales de Physique*  
*Chimie*, 7<sup>e</sup> série, t. XXV, 1902, p. 154.

Quartaroli m'y attribue une prétendue erreur de  
, qui changerait toutes les conclusions de ma  
che. Mais, par suite d'une inadvertance étrange,  
artaroli ne s'est pas donné la peine de lire l'énoncé  
nditions définies que j'ai observées et c'est lui qui  
et l'erreur qu'il m'attribue. Mes propres résultats  
acts et mes calculs corrects.

effet, voici l'énoncé textuel qu'il a compris à contre-

aisons agir sur une molécule d'acide phospho-  
 $\text{PO}^1\text{H}^3$ , deux équivalents de soude,  $2\text{NaOH}$ , et  
ivalent de chaux, c'est-à-dire une demi-molécule,  
, cette dernière base étant bivalente,



*de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VIII. (Juillet 1906.)

ou, pour n'avoir que des nombres entiers,



*Ce sont ces dernières valeurs qui ont été employées dans le cas présent. »*

Suivent les expériences et les calculs, rapportés, comme il vient d'être écrit expressément, à 2 *molécules* d'acide phosphorique.

Par suite d'un contre-sens, M. Quartaroli en a interprété les résultats comme rapportés à une seule molécule.

Ajoutons que les liqueurs ont été employées par moi, exactement dans les rapports de volume définis par la formule précédente, et leur composition est donnée dans une Note.

L'erreur commise par M. Quartaroli étant évidente, je n'insiste pas. Quant à l'analyse des précipités, il convient de se rappeler que ces précipités étant constitués par des sels doubles de calcium et de sodium, dissociables par l'action de l'eau, ils se rapportent à un certain équilibre entre les composants et composés résultants, tant précipités que dissous, et la proportion du dissolvant; dès lors les lavages destinés à les isoler dans un état convenable pour des analyses les décomposent d'une façon progressive et tendent à les rapprocher de plus en plus de l'état du phosphate tricalcique. On ne saurait donc rien conclure en ce qui touche la composition du précipité initial et de l'équilibre dont il résulte, d'après des analyses faites sur des produits ainsi transformés.

En tous cas, l'existence de phosphates doubles précipités, renfermant à la fois de la chaux et de la soude, est établie par mes expériences. Les essais propres de M. Quartaroli, relatifs à leur composition finale, quoique se rapportant à des conditions différentes, confirment à cet égard mes conclusions générales.

---

# LA FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE;

PAR M. GOUY.

## DEUXIÈME PARTIE.

### CHAPITRE I.

#### I. — PRÉLIMINAIRES.

La Partie de ce travail (1) était consacrée à l'étude des courbes électrocapillaires des composés minéraux; on avait joint quelques acides organiques et leurs sels à bases minérales. Nous allons maintenant nous occuper des corps neutres (alcools, et des acides organiques en général. Nous suivons le chemin faisant quelques corps pouvant donner des courbes de bases faibles, mais les principales bases et leurs sels sont réservés pour une prochaine

Les composés organiques modifient puissamment les forces électrocapillaires et abaissent le maximum de tension superficielle, souvent plus que les corps minéraux les plus actifs, tels que les platinocyanures ou les iodures. Cette activité est d'autant plus remarquable que ces corps sont presque insolubles; des quantités bien inférieures à un litre peuvent suffire à abaisser le maximum de la courbe de plusieurs centimètres. Cette activité est d'ailleurs très variable suivant les cas, et certains corps, tels que les aminés, sont presque inertes.

Les composés organiques donnent des courbes bien plus dentelées que les composés minéraux (2), et nous ouvrons un nouveau sujet d'étude des plus vastes,

*Ann. chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XXIX, 1903.

*ibid.*, 1<sup>er</sup> avril 1901.

est dit *actif* quand il abaisse le maximum de la courbe (1<sup>re</sup> Partie, Chap. II, § II).

*ibid.*, 29 juillet 1901.



dont je me suis proposé de donner une idée générale, que pourront compléter par la suite des monographies des divers groupes.

## II. — MODE OPÉRATOIRE ET ÉTUDE D'UNE COURBE.

La méthode expérimentale est celle qui a été déjà décrite <sup>(1)</sup>. Pour les expériences rapportées dans cette deuxième Partie, le large mercure est *toujours* dans une solution normale ( $\frac{1}{2}$  M) de  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  et recouvert de  $\text{Hg}^2\text{SO}^4$ , quel que soit le liquide soumis aux mesures.

Les corps neutres et beaucoup d'acides étant peu ou point conducteurs, il est nécessaire de prendre comme dissolvant une solution aqueuse conductrice, que j'appellerai *solution primitive*. On détermine la courbe électrocapillaire de cette solution, qui sera dite *courbe primitive*. La solution reçoit ensuite l'addition d'un corps organique B, et la courbe électrocapillaire de cette solution modifiée sera dite *courbe modifiée* ou *courbe du corps B*. On la compare avec la courbe primitive et, de cette comparaison, ressort l'effet produit par le corps organique B. *Cet effet est toujours une dépression de la courbe électrocapillaire*, c'est-à-dire une diminution de  $h$ , pour chaque valeur de  $V$ . Il n'y a d'exception (minime) que pour certains acides assez forts, et nous en donnerons l'explication au Chapitre VII.

Avec certains corps très volatils (éther, aldéhyde, etc.), une difficulté particulière se présente. Pendant l'exécu-

<sup>(1)</sup> Première Partie, Chapitre I. Les notations antérieures sont conservées. Je rappellerai les principales :

$V$  est l'excès du potentiel du ménisque mercuriel sur celui du large mercure;  $V$  est toujours négatif, mais on n'écrit que ses valeurs absolues; elles forment les abscisses de la courbe électrocapillaire.

$h$  désigne la hauteur électrocapillaire *réduite*, c'est-à-dire relative à un tube qui donnerait 1000<sup>mm</sup> comme maximum avec l'eau pure. C'est toujours de  $h$  (exprimé en millimètres) qu'il s'agit dans tous les résultats numériques.

$M$  désigne une molécule-gramme; les teneurs sont toujours rapportées au litre de solution.

Je rappellerai aussi que les mesures sont faites à 18°.

tion d'une série de mesures, qui demande 1 heure environ, la solution s'appauvrit, comme on le constate en reprenant quelques points de la courbe. On évite cette cause d'erreur en plaçant un petit couvercle sur le vase, et surtout en plongeant la pointe capillaire à une certaine profondeur dans le liquide ( $20^{\text{mm}}$  environ) <sup>(1)</sup>.

Voici la relation détaillée d'une expérience. La solution primitive contient  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  ( $\frac{1}{2}$  M). Le corps ajouté est l'alcool amylique ( $\frac{1}{10}$  M pour avoir finalement 1<sup>1</sup>) <sup>(2)</sup>. Le Tableau I qui suit donne, pour des valeurs équidistantes de V, les valeurs  $h_1$  et  $h_2$  de  $h$  pour la solution primitive et la solution modifiée.

TABLEAU I.

| V.      | Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ( $\frac{1}{2}$ M). |         | Alcool amylique<br>ordinaire ( $\frac{1}{10}$ M)<br>avec Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ( $\frac{1}{2}$ M). |         | $h_1 - h_2$ . |
|---------|-----------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|
|         | $h_1$ .                                             | $d_1$ . | $h_2$ .                                                                                                      | $d_2$ . |               |
| 0,1.... | 765,6                                               | »       | 765,0                                                                                                        | »       | 0,6           |
| 0,2.... | 828,7                                               | 11,0    | 827,4                                                                                                        | 10,2    | 1,3           |
| 0,3.... | 880,8                                               | 9,6     | 879,6                                                                                                        | 11,7    | 1,2           |
| 0,4.... | 923,3                                               | 8,8     | 920,1                                                                                                        | 34,0    | 3,2           |
| 0,5.... | 956,6                                               | 9,8     | 926,6                                                                                                        | 5,7     | 30,0          |
| 0,6.... | 980,1                                               | 8,9     | 927,4                                                                                                        | 1,0     | 52,7          |
| 0,7.... | 994,7                                               | 8,4     | 927,2                                                                                                        | 1,3     | 67,5          |
| 0,8.... | 1000,9                                              | 6,7     | 925,7                                                                                                        | 1,3     | 75,2          |
| 0,9.... | 1000,4                                              | 6,2     | 922,9                                                                                                        | 1,5     | 77,5          |
| 1 ....  | 993,7                                               | 5,2     | 918,6                                                                                                        | 0,7     | 75,1          |
| 1,1.... | 981,8                                               | 4,2     | 913,6                                                                                                        | 0,9     | 68,2          |
| 1,2.... | 965,7                                               | 4,7     | 907,7                                                                                                        | 1,7     | 58,0          |
| 1,3.... | 944,9                                               | 3,9     | 900,1                                                                                                        | 1,7     | 44,8          |
| 1,4.... | 920,2                                               | 3,6     | 890,8                                                                                                        | 2,5     | 29,4          |
| 1,5.... | 891,9                                               | 3,5     | 878,6                                                                                                        | 11,5    | 13,3          |
| 1,6.... | 859,7                                               | 3,6     | 854,9                                                                                                        | 9,4     | 4,8           |
| 1,7.... | 823,9                                               | 3,9     | 821,8                                                                                                        | 5,5     | 2,1           |
| 1,8.... | 784,2                                               | 3,9     | 783,2                                                                                                        | 4,9     | 1,0           |
| 1,9.... | 740,6                                               | 3,9     | 739,7                                                                                                        | 4,4     | 0,9           |
| 2 ....  | 692,9                                               | »       | 691,8                                                                                                        | »       | 1,1           |

<sup>(1)</sup> On tient compte de la pression hydrostatique ainsi produite (I<sup>re</sup> Partie, Chap. I, § IV).

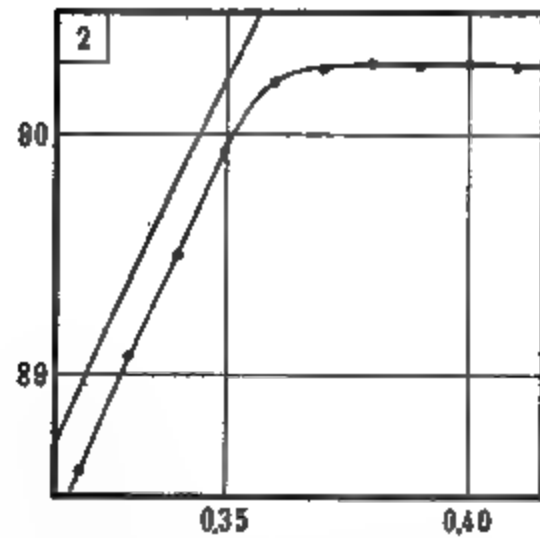
<sup>(2)</sup> On voit que, dans 1<sup>1</sup> de la solution modifiée, il y a un peu moins de  $\frac{1}{2}$  M de  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , à cause de la place occupée par le corps organique.

DUY.

RQUES DIVERSES.

est la représentation graphique  
et  $h_2$ . Cette figure est de même  
elles que l'on trouvera par la  
éro des abscisses est à gauche,

Fig. 2.



le et le côté droit de chaque  
ectivement à sa branche posi-  
e (1). Les abscisses sont chif-  
les en décimètres.

remarque sur la figure 1, c'est  
ive et modifiée se confondent  
gauche, au-dessous d'une cer-  
xtrémités de la courbe. L'exa-  
, en effet, que la dépression  
os organique est presque nulle  
le V; au contraire, pour les  
est importante et atteint 78<sup>mm</sup>.  
rbe modifiée est celle qui ré-  
qui enlèverait la partie supé-

---

appelle que c'est sur la branche né-  
sations négatives (polarisations par  
se termine à l'extrémité *anodique*  
ve à l'extrémité *cathodique*.

rieure de la courbe primitive en respectant le reste. Ce type à troncature est très fréquent et présente de nombreuses variantes. Ici la troncature est peu arrondie, presque rectiligne et un peu inclinée à droite. Avec d'autres corps on a une inclinaison opposée.

La figure 1 montre que la courbe modifiée présente deux *coudes* très nets; le coude gauche est le plus brusque. L'existence de ces coudes est naturellement manifeste sur la suite des valeurs de  $\frac{d^2 h}{dV^2}$ . Le Tableau I donne les valeurs  $d_1$  ou  $d_2$  des différences secondes de la suite des valeurs de  $h_1$  ou de  $h_2$ . D'après une formule donnée précédemment <sup>(1)</sup>, on a

$$\frac{d^2 h}{dV^2} = \text{différence seconde} \times 100.$$

Tandis que  $d_1$  suit la marche assez peu accidentée des dérivées secondes des courbes des composés métalliques <sup>(2)</sup>,  $d_2$  présente des variations bien plus importantes. On y distingue deux maxima, correspondant aux coudes, séparés par une suite de faibles valeurs, correspondant à la partie quasi-rectiligne de la courbe entre les coudes <sup>(3)</sup>.

On ne doit pas perdre de vue que le calcul de  $\frac{d^2 h}{dV^2}$ , d'après les différences secondes, n'est exact que lorsque celles-ci ont sensiblement la même valeur dans un certain

<sup>(1)</sup> I<sup>re</sup> Partie, Chap. VII, § I. Dans le cas actuel, on a  $\alpha = 0,1$ .

<sup>(2)</sup> I<sup>re</sup> Partie, Chap. VII, § II.

<sup>(3)</sup> Cette suite de valeurs de  $d_1$  ou de  $d_2$  présente nécessairement quelques irrégularités dues aux erreurs accidentelles des mesures. En effet, des erreurs de 0,8 sur les différences secondes (qui paraissent rares au Tableau I) peuvent provenir d'erreurs de 0<sup>mm</sup>,2 sur  $h$ , ce qui correspond à 0<sup>mm</sup>,1 environ sur la hauteur électrocapillaire vraie. Cette précision est presque inespérée, et ne se rencontre pas toujours dans les expériences rapportées plus loin. Quand l'erreur accidentelle sur  $h$  atteint 1<sup>mm</sup>, les différences secondes n'ont plus guère de signification.

intervalle. Ici la valeur de  $\frac{d^2h}{dV^2}$  aux coudes est évaluée beaucoup trop bas; il est nécessaire, pour en avoir une idée approchée et pour tracer correctement la courbe, de faire des mesures à des intervalles plus rapprochés. Sur la courbe de la figure 1, le coude gauche est en réalité compris, presque en totalité, dans un intervalle de 0<sup>volt</sup>,03 environ.

Comme exemple de coude très brusque, je donnerai les résultats obtenus avec l'alcool amylique tertiaire (à saturation), et la même solution primitive. La figure 2, dessinée à une échelle vingt fois plus grande que la précédente, montre le coude avec les points déterminés expérimentalement, et, à gauche, une portion de la courbe primitive. Les ordonnées sont ici chiffrées en centimètres.

Le coude est compris ici dans un intervalle d'environ 0<sup>volt</sup>,01. Le maximum de  $\frac{d^2h}{dV^2}$ , déduit du tracé de la courbe, serait de 35000 environ, mais il faudrait des mesures d'une précision supérieure pour en avoir une évaluation sûre.

L'existence de ces énormes maxima de la dérivée seconde est un fait d'autant plus remarquable que cette dérivée, d'après le théorème de M. Lippmann, mesure, à un facteur constant près, la *capacité à surface constante* de l'électrode mercurielle. Il y a donc des espèces de points critiques où cette capacité devient énorme, par suite peut-être d'une interversion dans l'équilibre complexe qui a lieu à la surface mercure-électrolyte.

Les coudes aussi brusques que celui-ci sont assez rares. On les a trouvés avec les corps qui suivent : alcool amylique tertiaire, butyrone, pinacoline, acétate d'éthylè, hydrate de terpine. Les corps suivants montrent aussi des coudes très brusques, mais à un moindre degré, ou bien avec moins de certitude, les mesures étant plus difficiles : alcool amylique ordinaire, heptylique normal, octylique

secondaire, paraldehyde, diéthylcétone, isobutylcétone, capronitrile, acétate d'amyle. Les coudes qui occupent un intervalle plus grand, de  $0^{\text{volt}},1$  ou  $0^{\text{volt}},2$ , sont fréquents.

Il est vraisemblable que, dans aucun cas, on n'a un véritable point anguleux, bien que l'expérience ne puisse pas toujours nous en donner la certitude.

Il est de règle que le coude le plus élevé est le plus brusque; c'est le cas du coude gauche quand la troncature est inclinée à droite, comme celle de la figure 1. Avec les troncatures inclinées à gauche, le coude droit est le plus brusque, mais jamais autant que les précédents, et, le plus souvent, il est même assez arrondi; en sorte que les coudes très brusques sont toujours des coudes gauches.

#### IV. — QUELQUES TYPES DE COURBES ÉLECTROCAPILLAIRES.

Nous allons maintenant examiner quelques autres courbes, afin de nous familiariser avec les principaux types (*fig.* 3, 4, 5 et 6) (<sup>1</sup>).

Fig. 3.

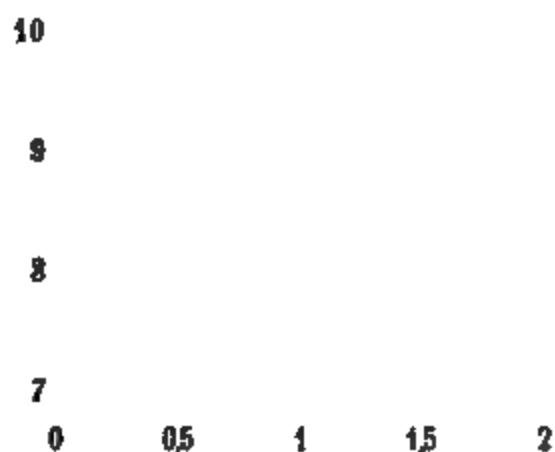
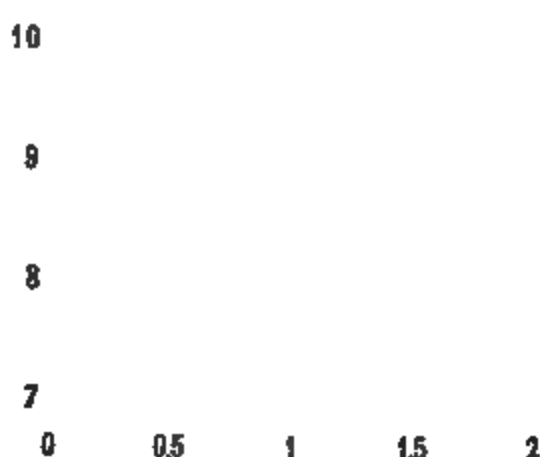


Fig. 4.



La courbe de la figure 3 (propionamide) peut encore

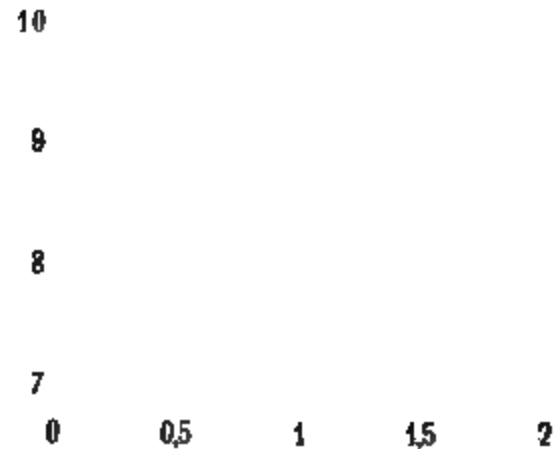
(<sup>1</sup>) La solution primitive est encore ici  $\text{Na}^+\text{SO}^-(\frac{1}{2}\text{M})$ . On trouvera au Tableau III les données numériques.

GOUY.

à *troncature*, car l'extrémité primitive ne subit pas de modification ne rejoint pas tout à fait l'arête primitive. Cette troncature est assez bien marquée; la dérivée 5, est notablement plus grande que la primitive (4). Enfin la partie descendante est plus rectiligne que la courbe ascendante y est plus faible.

On montre encore une courbe à *symétrie*, c'est-à-dire que, dans les deux sens, la dépression est sensible. La troncature est forte à gauche. La troncature est forte à droite n'est discernable. (5), la dépression est sensible-

Fig. 6.



soit V. La courbe modifiée suit la même loi que la primitive. C'est le type *uni-*

On voit que le rayon de courbure dépend de la position de la tangente, en sorte que le minimum du rayon de courbure ne correspond pas généralement au minimum du rayon de courbure.

La figure 6 (paraoxybenzaldéhyde) nous montre une troncature un peu inclinée à gauche et fortement arrondie. Quoique le tracé de la courbe n'indique pas de coude bien appréciable, la dérivée seconde a un maximum bien net, vers  $1^{\text{volt}},7$ , au point où la troncature rejoint la courbe primitive. De  $0^{\text{volt}},5$  à  $1^{\text{volt}},3$  la dérivée seconde est bien plus petite que pour la courbe primitive.

Nous verrons par la suite quelques exemples de troncatures inclinées à gauche, comme celle-ci, mais souvent bien plus inclinées (*fig.* 7, 19, 20, 22, 34, 38).

*Remarque.* — L'abscisse du maximum de la courbe modifiée est un élément essentiel à considérer. Nous voyons que, en général, elle diffère beaucoup de celle de la courbe primitive <sup>(1)</sup>. Le maximum est rapproché du coude le plus élevé, c'est-à-dire *reporté du côté opposé à celui vers lequel incline la troncature*. Si ce coude est brusque, et que la troncature soit peu arrondie et un peu inclinée, ce maximum peut se trouver exactement au coude lui-même (*fig.* 12).

## CHAPITRE II.

### I. — INFLUENCE DE LA SOLUTION PRIMITIVE.

On doit s'attendre à ce que la courbe modifiée soit plus ou moins dépendante de la courbe primitive, puisqu'elle dérive de celle-ci par certaines altérations, par exemple par la troncature du sommet. Les expériences relatées au Tableau II ont été faites pour examiner cette dépendance. On a pris pour solutions primitives des solutions de nitrate de potassium, phosphate d'ammoniaque, acide sulfurique, iodure de potassium, et l'on pourra comparer les résultats avec ceux insérés au Tableau III, obtenus avec le sulfate de sodium.

---

(<sup>1</sup>) Nous examinerons au Chapitre VII les conséquences de ce fait.



TABLEAU II.

| V.      | $\text{K AzO}^3(\text{M})$ . | Alcool amylique tertiaire ( $\frac{1}{10}\text{M}$ ),<br>avec $\text{K AzO}^3(\text{M})$ . | Phénol ( $\frac{1}{10}\text{M}$ ),<br>avec $\text{K AzO}^3(\text{M})$ . | Caféine ( $\frac{1}{10}\text{M}$ ),<br>avec $\text{K AzO}^3(\text{M})$ . | $(\text{AzH}^4)^2\text{HPO}^4(\frac{1}{3}\text{M})$ . | Alcool amylique tertiaire ( $\frac{1}{10}\text{M}$ ),<br>avec $(\text{AzH}^4)^2\text{HPO}^4(\frac{1}{3}\text{M})$ . |
|---------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,1.... | »                            | »                                                                                          | »                                                                       | »                                                                        | »                                                     | »                                                                                                                   |
| 0,2.... | »                            | »                                                                                          | »                                                                       | 812,8                                                                    | »                                                     | »                                                                                                                   |
| 0,3.... | 860,8                        | 860,3                                                                                      | 822,3                                                                   | 853,5                                                                    | 871,5                                                 | 870,5                                                                                                               |
| 0,4.... | 897,4                        | 896,5                                                                                      | 850,4                                                                   | 877,9                                                                    | 921,6                                                 | 920,4                                                                                                               |
| 0,5.... | 927,2                        | 926,2                                                                                      | 873,1                                                                   | 892,0                                                                    | 957,8                                                 | 954,7                                                                                                               |
| 0,6.... | 951,6                        | 949,6                                                                                      | 890,8                                                                   | 899,4                                                                    | 981,2                                                 | 954,7                                                                                                               |
| 0,7.... | 970,6                        | 952,3                                                                                      | 904,2                                                                   | 902,7                                                                    | 994,2                                                 | 952,5                                                                                                               |
| 0,8.... | 983,4                        | 949,4                                                                                      | 912,6                                                                   | 902,2                                                                    | 1000,4                                                | 949,7                                                                                                               |
| 0,9.... | 989,4                        | 944,8                                                                                      | 917,6                                                                   | 899,3                                                                    | 999,5                                                 | 945,0                                                                                                               |
| 1 ....  | 988,0                        | 939,3                                                                                      | 919,9                                                                   | 894,9                                                                    | 993,8                                                 | 939,9                                                                                                               |
| 1,1.... | 979,1                        | 932,9                                                                                      | 919,8                                                                   | 887,7                                                                    | 982,5                                                 | 933,5                                                                                                               |
| 1,2.... | 964,2                        | 925,1                                                                                      | 916,1                                                                   | 879,0                                                                    | 966,4                                                 | 925,6                                                                                                               |
| 1,3.... | 944,2                        | 916,6                                                                                      | 909,7                                                                   | 868,0                                                                    | 945,9                                                 | 917,0                                                                                                               |
| 1,4.... | 919,7                        | 905,5                                                                                      | 900,0                                                                   | 854,1                                                                    | 921,6                                                 | 906,2                                                                                                               |
| 1,5.... | 891,2                        | 887,2                                                                                      | 883,2                                                                   | 837,6                                                                    | 893,2                                                 | 888,5                                                                                                               |
| 1,6.... | 858,8                        | 857,2                                                                                      | 856,1                                                                   | 817,9                                                                    | 860,9                                                 | 859,6                                                                                                               |
| 1,7.... | 822,6                        | 822,1                                                                                      | 821,9                                                                   | 793,9                                                                    | 825,3                                                 | 824,8                                                                                                               |
| 1,8.... | 782,7                        | 782,0                                                                                      | 782,2                                                                   | 763,9                                                                    | 784,2                                                 | 784,6                                                                                                               |
| 1,9.... | 739,6                        | 738,9                                                                                      | 739,2                                                                   | 728,3                                                                    | 740,1                                                 | 740,5                                                                                                               |
| 2 ....  | »                            | »                                                                                          | »                                                                       | 688,2                                                                    | 691,3                                                 | 691,3                                                                                                               |

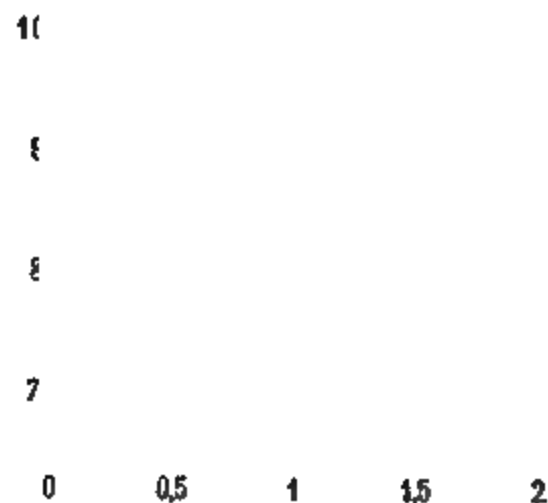
TABLEAU II (suite).

| Phénol ( $\frac{1}{10}$ M),<br>avec $(\text{AzH}^+)_2\text{HPO}_4^-(\frac{1}{10}$ M). | KI (M). | Phénol ( $\frac{1}{10}$ M), avec KI (M). | Aniline ( $\frac{1}{10}$ M), avec KI (M). | $\text{H}^+\text{SO}_4^-(\frac{1}{10}$ M). | Résorcine ( $\frac{1}{10}$ M),<br>avec $\text{H}^+\text{SO}_4^-(\frac{1}{10}$ M). |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| »                                                                                     | »       | »                                        | »                                         | 665,2                                      | 638,9                                                                             |
| »                                                                                     | »       | »                                        | »                                         | 749,9                                      | 703,7                                                                             |
| »                                                                                     | »       | »                                        | »                                         | 811,0                                      | 754,2                                                                             |
| 835,8                                                                                 | »       | »                                        | »                                         | 861,1                                      | 797,0                                                                             |
| 867,2                                                                                 | »       | »                                        | »                                         | 902,5                                      | »                                                                                 |
| 888,3                                                                                 | »       | »                                        | »                                         | 935,8                                      | 861,6                                                                             |
| 902,7                                                                                 | »       | »                                        | »                                         | 962,6                                      | »                                                                                 |
| 911,9                                                                                 | »       | »                                        | »                                         | 982,2                                      | 903,3                                                                             |
| 917,5                                                                                 | 787,9   | 783,9                                    | 763,3                                     | 994,8                                      | »                                                                                 |
| 921,0                                                                                 | 868,1   | 853,1                                    | 827,4                                     | 999,3                                      | 926,5                                                                             |
| 921,9                                                                                 | 910,9   | 887,0                                    | 863,1                                     | 996,4                                      | »                                                                                 |
| 920,8                                                                                 | 932,5   | 904,4                                    | 883,2                                     | 987,2                                      | 934,0                                                                             |
| 917,0                                                                                 | 939,1   | 910,9                                    | 889,8                                     | 973,5                                      | »                                                                                 |
| 910,9                                                                                 | 932,7   | 908,7                                    | 885,8                                     | 955,3                                      | 925,9                                                                             |
| 901,1                                                                                 | 914,9   | 899,8                                    | 877,0                                     | 933,2                                      | »                                                                                 |
| 884,4                                                                                 | 889,0   | 882,6                                    | 865,1                                     | 907,4                                      | 898,0                                                                             |
| 858,3                                                                                 | 857,5   | 855,1                                    | 847,1                                     | 878,0                                      | »                                                                                 |
| 825,3                                                                                 | 821,2   | 820,0                                    | 817,2                                     | 845,6                                      | 844,5                                                                             |
| 784,8                                                                                 | 780,7   | 780,1                                    | 778,9                                     | 811,0                                      | »                                                                                 |
| 740,9                                                                                 | 735,8   | 735,4                                    | 734,6                                     | »                                          | »                                                                                 |
| 691,5                                                                                 | 686,5   | 686,1                                    | 685,6                                     | »                                          | »                                                                                 |

BOUY.

de ces comparaisons, la figure 7 de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{2}\text{M}$ ) et la courbe ( $\frac{1}{10}\text{M}$ ); la figure 8 montre la  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{2}\text{M}$ ), et la courbe modifiée de la même teneur.

Fig. 8.



ées, non seulement ont même  
nent superposables. La seule  
l'acide sulfurique, les expé-  
; plus loin sur la branche posi-  
in sur la branche négative (à  
rdinaire de la réaction acide.  
concature oblique de la courbe  
se et tend plus nettement à  
e.

l'alcool amylique tertiaire  
nstratives; les courbes modi-  
étails caractéristiques, incli-  
brusque. Il en est de même  
bleau II, notamment de celles  
ous reparlerons plus tard.  
rsque les courbes primitives  
rbes modifiées le sont aussi.  
à peu près indifféremment

comme solution primitive un grand nombre de solutions peu ou point actives, qui donnent des courbes peu différentes <sup>(1)</sup>.

Il n'en est plus de même, bien entendu, si la molécule organique ne reste pas intacte; ainsi beaucoup de bases donnent des courbes toutes différentes avec un acide, car dans ce cas il se forme une molécule saline.

Le Tableau II contient aussi des mesures faites avec l'iodure de potassium comme solution primitive. Ici la courbe primitive a une tout autre forme, sa largeur est très réduite, et naturellement la courbe modifiée est profondément altérée. On retrouve néanmoins, sous cette déformation, les traits caractéristiques de cette courbe (sens de la troncature, etc.). Il en résulte que les corps qui donnent ainsi des courbes primitives anormales <sup>(2)</sup> et qui sont les corps très actifs (iodures, bromures, platino-cyanures, etc.), doivent être laissés de côté pour le moment, si l'on a surtout pour objet l'examen des caractères particuliers des courbes des divers composés organiques.

## II. — ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DES COURBES ÉLECTROCAPILLAIRES.

Quelque incomplète que soit restée cette discussion de l'influence de la solution primitive, il a paru que le plus utile était de passer en revue les courbes des corps organiques, en prenant pour tous une même solution primitive. Le sulfate de sodium ( $\frac{1}{2}$ M) a été choisi comme représentant assez bien la plupart des sels minéraux au point de vue électrocapillaire. *Toutes les expériences rapportées plus loin ont donc été faites avec cette solution, qui doit être très pure, exempte surtout de chlorures et de toute réaction alcaline* <sup>(3)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> Première Partie, Chapitres III et IV.

<sup>(2)</sup> Voir la première Partie, Chapitres III et IV.

<sup>(3)</sup> Il est bon d'ajouter une très petite quantité de  $H^2SO^4$  (1<sup>re</sup> par

Les mesures faites avec les solutions modifiées devant être comparées à celles faites avec la solution primitive, il devrait être suffisant de donner ces dernières une fois pour toutes. Mais, après ces expériences, faites à des intervalles de plusieurs années, on a constaté que toutes les séries n'étaient pas bien concordantes, quoiqu'il en fût ainsi d'un jour à l'autre. Ces divergences, d'après l'examen des résultats, sont dues en majeure partie à des variations de la différence de potentiel entre le large mercure et l'électrolyte, qui ont atteint quelques millivolts et déplacé la courbe primitive le long de l'axe des abscisses, et, pour le reste, à des erreurs systématiques difficiles à démêler. Pour l'objet qui nous occupe, il n'en résulte d'autre inconvénient que d'obliger à comparer la courbe modifiée à la courbe primitive qui a été tracée le jour même ou peu auparavant. On a pu cependant réduire à 6 les séries distinctes, en faisant abstraction de minimes divergences; on trouvera ces 6 séries au Tableau IV, chacune avec une lettre majuscule qui est reproduite aux colonnes du Tableau III et établit la correspondance entre la courbe primitive et la courbe modifiée.

*Précision des mesures.* — Dans beaucoup de cas, la présence de la matière organique ne diminue pas la précision ni la facilité des mesures (<sup>1</sup>). Cependant, en général, les expériences deviennent moins exactes au delà de 2 volts, et l'on s'est toujours arrêté là, sauf pour les bases qui ne nous occupent pas actuellement, et pour le lactose (*fig. 18*).

---

litre), pour empêcher la solution de prendre une réaction alcaline au contact du verre. On rend ainsi plus faciles les mesures vers l'extrémité anodique, sans modifier la courbe.

(<sup>1</sup>) Avec certains acides à molécule non saturée (pyruvique, fumarique, citraconique, aconitique), il se produit, à partir d'une certaine valeur de V, un courant très intense, le corps agissant comme dépolarisant en absorbant l'hydrogène. Les courbes s'arrêtent donc de bonne heure, pour ces corps-là et pour quelques autres, à un moindre degré.

La précision des mesures permet souvent de calculer la dérivée seconde, comme nous l'avons fait plus haut, ce qui montre que les erreurs accidentelles sont petites. Mais les erreurs propres à chaque série, constantes ou lentement variables, font qu'il n'y a pas lieu, dans la comparaison de deux courbes, de tenir compte des fractions de millimètre.

D'autres corps se comportent moins bien. Assez souvent la viscosité électrocapillaire <sup>(1)</sup> rend les mesures difficiles et moins précises, quand il s'agit de corps presque insolubles et en même temps très actifs <sup>(2)</sup>.

A la concentration de  $\frac{1}{100}$  M, la viscosité est rarement gênante, elle se dissipe assez vite; aux concentrations de  $\frac{1}{10}$  M ou de M, elle est nulle ou peu sensible, à moins que le corps ne soit impur. On conçoit aisément que des matières étrangères, actives et en faible proportion, donnent de la viscosité. En fait, plusieurs fois on a pu la faire disparaître par une purification du produit employé.

*Influence de la concentration en matière organique.*

— Nous avons assez souvent employé plusieurs concentrations, en général M,  $\frac{1}{10}$  M,  $\frac{1}{100}$  M. La dépression augmente avec la concentration, et en même temps la courbe montre ses caractères individuels avec une netteté de plus en plus grande. Ainsi tel corps donnera un coude arrondi avec une très faible concentration, et des coudes très brusques avec des solutions plus riches (exemple, *fig. 12*). Il est évident, du reste, que la courbe ne peut être bien caractérisée qu'autant qu'elle se détache quelque peu de la courbe primitive.

Pour reconnaître les caractères de la courbe d'un corps, il convient donc, lorsqu'il n'est pas très soluble, de l'étudier en solution saturée. C'est ce que nous avons fait

---

<sup>(1)</sup> Première Partie, Chapitre X.

<sup>(2)</sup> Avec d'autres corps, le ménisque manque de mobilité, et les mesures sont impossibles.

dans beaucoup de cas, sans toutefois prendre les soins nécessaires pour avoir une saturation bien exacte.

Les Chapitres suivants contiennent les maxima <sup>(1)</sup>, une description sommaire des courbes, quelques figures, et des remarques générales, ou particulières aux divers groupes. Les résultats numériques sont au Tableau III; toutefois on n'y a pas fait figurer un certain nombre de corps, pour lesquels les mesures, moins précises, ne donnent qu'un tracé approximatif de la courbe. Le Tableau ne contient qu'une seule série pour chaque corps, quoique parfois on ait employé plusieurs concentrations différentes <sup>(2)</sup>.

### CHAPITRE III.

#### I. — CARBURES D'HYDROGÈNE ET ALCOOLS MONOVALENTS.

1. *Triméthyléthylène* (sat.) (Tab. III). Maximum, 980. Courbe à troncature un peu inclinée à droite, coudes un peu arrondis. La courbe ressemble beaucoup à la 4<sup>e</sup> courbe <sup>(3)</sup> de la figure 12, mais la troncature est un peu moins oblique.

Aucun autre carbure d'hydrogène n'a été étudié.

2. *Alcool méthylique* (M) (Tab. III, fig. 9, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 994. La dépression est faible, presque symétrique, mais un peu plus grande à droite.

3. *Alcool éthylique* (M) (Tab. III, fig. 9, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 979. La pente à droite commence à s'accuser nettement, mais la troncature est encore très arrondie.

---

(<sup>1</sup>) Pour la solution primitive employée, le maximum est, en chiffres ronds, 1002.

(<sup>2</sup>) On n'a pas porté au Tableau les mesures faites dans certains cas pour l'étude particulière des coudes.

(<sup>3</sup>) Pour les figures qui portent plusieurs courbes modifiées, celles-ci sont énumérées *en remontant*.

Toutefois la dérivée seconde est diminuée d'environ moitié dans l'intervalle de 0<sup>volt</sup>,9 à 1<sup>volt</sup>,2.

Fig. 9.

Fig. 10.

1

1

0 0,5 1 1,5 2

4. *Alcool propylique normal* (M) (Tab. III, fig. 10, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 929. Troncature bien accusée, inclinée à droite, le milieu presque rectiligne, coudes arrondis. La branche positive après le coude ne coïncide pas exactement avec celle de la courbe primitive, mais se trouve reportée vers la droite (<sup>1</sup>) d'un peu moins de 0<sup>volt</sup>,01.

5. *Alcool isopropylique* (M) (Tab. III, fig. 10, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 951. La troncature est plus inclinée que la précédente, le coude gauche moins arrondi. Même observation pour la branche positive.

6. *Alcool butylique normal* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tab. III, fig. 11, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 957. Troncature un peu inclinée à droite, presque rectiligne en son milieu, coudes un peu arrondis.

7. *Alcool isobutylique* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tab. III). Maximum,

---

(<sup>1</sup>) Ceci est assez fréquent (voir fig. 2). Lorsque le coude gauche est très brusque, il arrive aussi fréquemment qu'après ce coude, la courbe modifiée ne rejoint sensiblement la courbe primitive qu'un peu plus bas (exemples, alcools butylique et amylique tertiaires, alcool octylique normal).



COUY.

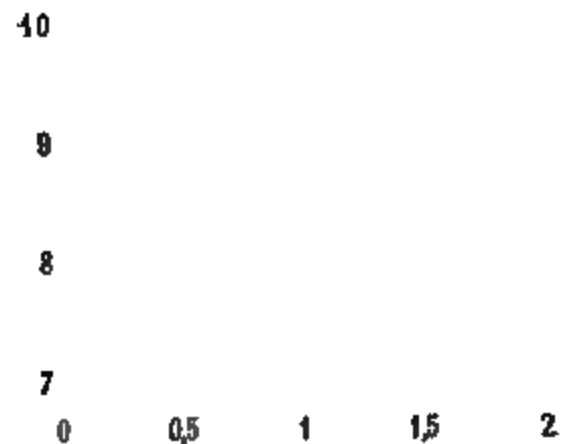
à la 2<sup>e</sup> de la figure 11, mais le  
ondi.

nent saturé). Maximum, 909.

à la 1<sup>re</sup> courbe (*fig.* 10), mais  
oite. Le coude gauche est aussi

*secondaire* ( $\frac{1}{10}M$ ) (Tab. III,  
imum, 970. Troncature plus  
coude gauche plus brusque

Fig. 12.



*rtiaire* ( $\frac{1}{10}M$ ) (Tab. III, *fig.* 11,  
83. Troncature un peu plus

condaire, coude assez brusque.

*dinaire* ( $\frac{1}{10}M$ ) (Tab. I, *fig.* 1).

peu arrondie, un peu inclinée  
isque (0<sup>vol</sup>, 03).

*rtiaire* ( $\frac{1}{10}M$ ) (Tab. III, *fig.* 12,

49. Troncature peu arrondie,

Coude gauche très brusque

t au coude lui-même.

*fig.* 12, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum,

moins inclinée. Coude gauche

présenté en détail (*fig.* 2). La

x environs du coude.

14. *Le même* ( $\frac{1}{20}M$ ) (*fig. 12, 3<sup>e</sup> courbe*). Maximum, 966. Troncature un peu plus inclinée, coude un peu moins brusque ( $0^{\text{volt}}, 02$ ).

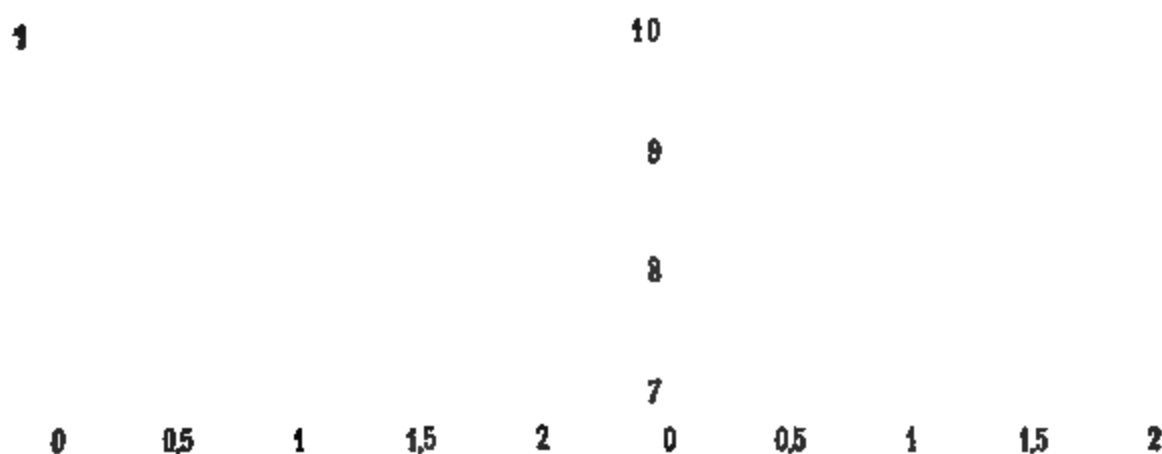
15. *Le même* ( $\frac{1}{40}M$ ) (*fig. 12, 4<sup>e</sup> courbe*). Maximum, 981. Troncature un peu plus inclinée, coude moins brusque ( $0^{\text{volt}}, 06$ ).

16. *Le même* ( $\frac{1}{80}M$ ) (*fig. 12, 5<sup>e</sup> courbe*). Maximum, 992. Troncature très arrondie, coude peu sensible.

17. *Alcool heptylique normal* (sat.) (<sup>1</sup>) (Tabl. III, *fig. 13*). Maximum, 923. Troncature sensiblement rectiligne et horizontale. Coude gauche très brusque, coude droit plus marqué que d'ordinaire. Ce corps fournit un exemple presque schématique d'une troncature formant palier. Mais un peu de viscosité rend les mesures un peu moins précises que les précédentes.

Fig. 13.

Fig. 14.



18. *Alcool octylique normal* (sat.). Maximum, 939 environ. Troncature presque rectiligne, très légèrement inclinée à droite. Coude gauche brusque. La forte viscosité rend les mesures assez incertaines.

19. *Alcool octylique secondaire* (<sup>2</sup>) (sat.). Maximum, 914 environ. Troncature presque rectiligne, très

(<sup>1</sup>) Sensiblement 08,9 par litre.

(<sup>2</sup>) De l'huile de ricin.

peu inclinée à droite. Coude droit assez brusque. Forte viscosité, mesures difficiles.

20. *Alcool allylique* (M) (Tabl. III). Maximum, 945. Troncature inclinée à droite, fortement arrondie, avec pourtant un minimum bien marqué de la dérivée seconde. Courbe presque identique à la première de la figure 15.

21. *Alcool benzylique* (sat.) (Tabl. III, fig. 14). Maximum, 873, dépression considérable. Troncature un peu arrondie, peu inclinée à droite. Après le coude gauche, qui est assez arrondi, le raccordement ne se fait pas tout de suite, mais il est presque réalisé à l'extrémité gauche.

22. *Alcool cuminique* (sat.). Maximum, 905 environ. Troncature sensiblement rectiligne, un peu inclinée à droite. Mesures difficiles.

23. *Alcool cinnamique* (sat.). Maximum, 868 environ, très déprimé. Courbe analogue à celle de la figure 14, la troncature étant pourtant un peu moins arrondie et moins inclinée, et les coudes plus brusques. Précision médiocre.

24. *Menthol* (sat.). Maximum, 993. Paraît presque insoluble. Courbe très analogue à la deuxième de la figure 9, très faible dépression.

25. *Alcool anisique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 867, très déprimé. Courbe sensiblement identique à celle de la figure 14; le coude droit est cependant plus arrondi, et la courbe se raccorde un peu plus bas à droite.

REMARQUES. — Les homologues de l'alcool méthylique montrent une série régulière de courbes. *A mesure que le poids moléculaire augmente, l'activité augmente très rapidement*, et à la fin les alcools heptylique, octylique, pourtant bien peu solubles, donnent des dépressions bien supérieures à celles des alcools méthylique, éthylique, en solutions normales. C'est là une loi générale, que nous retrouverons par la suite, non seulement dans les séries homologues, mais dans les groupes de corps

assez rapprochés par leurs propriétés et leurs fonctions chimiques pour former une famille naturelle. Toujours les molécules légères auront une activité moindre. Les glycols, la glycérine et son groupe, les sucres, les phénols, éthers, aldéhydes, cétones, acides, amides, nous fourniraient l'occasion de faire la même remarque, que nous ne répéterons plus explicitement.

Cette série de courbes montre des troncatures inclinées à droite; l'inclinaison diminue à mesure que le poids moléculaire augmente et les derniers termes étudiés donnent des troncatures formant presque palier; en même temps les coudes, et surtout le gauche, deviennent brusques.

Les divers isomères donnent des courbes assez différentes; les isoalcools et surtout les alcools secondaires et tertiaires sont bien moins actifs que les alcools normaux.

Le seul carbure d'hydrogène étudié donne une courbe très analogue à celle de l'alcool correspondant, au degré d'activité près, qui n'a pas été examiné.

L'alcool allylique, seul alcool non saturé étudié, donne une courbe plus arrondie et des coudes moins brusques que l'alcool propylique.

Dans la série cyclique, les alcools étudiés (qui n'ont pas de fonction phénol) ont la troncature inclinée à droite, comme ceux de la série grasse, mais l'inclinaison en est beaucoup moindre. L'activité est considérable, et les dépressions énormes malgré la faible solubilité.

## II. — GLYCOLS.

26. *Glycol éthylénique* (M) (Tabl. III, fig. 15, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 985. Courbe arrondie, dépression faible, analogue à celle de l'alcool éthylique.

27. *Glycol isobutylénique* (M) (Tabl. III, fig. 15, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 942. Troncature un peu arrondie, inclinée à droite, coude assez arrondi.

28. *Le même* ( $\frac{1}{10}$  M). Maximum, 990.

cone (sat.) (Tabl. III). Maxime rectiligne, assez inclinée assez brusque. Analogue à la re 10. Le raccordement à gauche à distance du coude.

at.). Maximum, 920 environ. 2, presque symétrique, coudes mesures difficiles.

Fig. 16.

1

0 0.5 1 1.5 2

re (presque sat.) (Tabl. III). ure presque rectiligne, assez gauche très brusque (0<sup>volt</sup>, 01). entique à la deuxième de la marquée, mesures néanmoins

ols de la série grasse présentent voite, qui appartient à un grand rés aux alcools monovalents de ils montrent des coudes moins plus arrondies et des dépres- ent ainsi la transition avec le es sucres.

nous avons un exemple de tron- un autre de troncatures recti- usques.

## III. — GLYCÉRINE ET AUTRES ALCOOLS POLYVALENTS.

32. *Glycérine* (M) (Tabl. III, *fig.* 16). Maximum, 980. La dépression va en décroissant régulièrement depuis le maximum jusqu'aux deux extrémités de la courbe, où elle est presque nulle. Le mot de *troncature* ne s'applique plus bien ici. On remarquera que la dépression est plus grande, à hauteur égale, à droite qu'à gauche, comme dans tous les cas précédents. La courbe n'a plus de partie presque rectiligne, et la dérivée seconde ne passe plus par un minimum bien marqué.

33. *Érythrite* (M) (Tabl. III). Maximum, 978. La courbe a une grande analogie avec celle de la figure 16; cependant la dépression ne s'annule plus sensiblement en arrivant aux extrémités de la courbe, et conserve une valeur de quelques millimètres.

34. *Mannite* ( $\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III). Maximum, 994. Courbe régulièrement arrondie. La dépression, partout petite, est sensible à gauche jusqu'à l'extrémité de la courbe (2 à 3).

35. *Dulcite* ( $\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III). Maximum, 994. Courbe très analogue à la précédente, mais la dissymétrie signalée est peut-être un peu plus faible.

36. *Perséite* ( $\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III). Maximum, 993. Courbe bien arrondie comme les précédentes. Ici la dépression est notable tout le long de la branche gauche, bien plus qu'avec la mannite (5 encore vers l'extrémité). Comme il n'en est pas de même pour la branche droite, l'ensemble de la courbe est un peu reporté vers la droite.

37. *Quercite* ( $\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III). Maximum, 995. Courbe analogue à celle de la dulcite.

38. *Inosite* ( $\frac{1}{10}$ M) (Tabl. III). Maximum, 994. Courbe analogue à celle de la mannite.

REMARQUES. — Avec la glycérine commence une série de courbes qui présentent une grande analogie. L'activité

est faible, la courbe est arrondie et ne montre plus sa troncature ordinaire. La dépression ne s'annule qu'à une certaine distance du maximum, et souvent même demeure notable jusqu'à la limite des expériences. C'est ainsi que se comportent l'érythrite, la mannite, la dulcite, la perséite, et, dans la série cyclique, la quercite et l'inosite.

#### IV. — HYDRATES DE CARBONE.

39. *Xylose* ( $\frac{1}{10}$  M). Maximum, 992. Courbe analogue à celle de la dulcité.

40. *Le même* (M) (Tabl. III). Maximum, 964. Courbe arrondie, se tenant du côté gauche à quelque distance de la courbe primitive (5 de dépression vers l'extrémité), et à droite rejoignant la courbe primitive vers son extrémité.

41. *Glucose* ( $\frac{1}{10}$  M). Maximum, 989. Courbe arrondie comme les précédentes, mais rejoignant la courbe primitive des deux côtés.

42. *Le même* (M) (Tabl. III). Maximum, 965. La courbe, analogue à celle du xylose, se tient séparée des deux branches de la courbe primitive jusqu'aux extrémités, surtout du côté gauche, un peu moins que la première courbe de la figure 17. La dépression est plus symétrique qu'avec cette dernière (<sup>1</sup>).

43. *Galactose* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III). Maximum, 985. La courbe diffère des précédentes en ce que la dépression est un peu sensible à droite jusqu'à l'extrémité, et non à gauche.

---

(<sup>1</sup>) Avec les sucres, les solutions étaient préparées au moins 2 jours d'avance. Pour le glucose (M), la solution étudiée avait été chauffée 1 heure à 100°. On a fait aussi des expériences avec une solution analogue, non chauffée et préparée depuis 2 minutes seulement; puis avec cette dernière solution conservée quelques heures. Dans tous les cas, les résultats ont été sensiblement les mêmes; ainsi l'altération moléculaire qui fait varier le pouvoir rotatoire ne paraît pas changer les propriétés électrocapillaires.

44. *Saccharose* ( $\frac{1}{10}$  M) (*fig. 17*, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 971. Courbe arrondie, dépression symétrique.

Fig. 17.

Fig. 18.

1

0 0.5 1 1.5 2

45. *Le même* (M) (Tabl. III, *fig. 17*, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 946. La courbe montre une légère tendance à se reporter vers la gauche. La dépression est encore sensible aux deux extrémités.

46. *Lactose* ( $\frac{1}{10}$  M). Maximum, 963.

47. *Le même* (sat.) (Tabl. III, *fig. 18*). Maximum, 948. Cette courbe montre, plus encore que celle du saccharose, la valeur notable que conserve la dépression, surtout du côté droit. A 2<sup>volts</sup>, limite ordinaire de nos mesures, cette dépression est encore de plus de 12, mais elle diminue ensuite jusqu'à l'extrémité de la courbe.

48. *Maltose* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III, *fig. 4*); maximum, 955. La courbe ressemble beaucoup à celle du saccharose, mais la dépression est moindre aux extrémités, surtout à droite.

49. *Raffinose* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III); maximum, 950. La



courbe se rapproche, plus qu'aucune autre de ce groupe, de la forme à troncature inclinée à droite; on peut dire qu'elle est intermédiaire entre celle du saccharose et celle de l'alcool isobutylique; le maximum est nettement à gauche de celui de la courbe primitive; toutefois, il n'y a qu'un minimum peu considérable de la dérivée seconde, et la courbe est largement arrondie, sans coude sensible.

50. *Dextrine* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III); maximum 931. Courbe analogue à celle du saccharose, mais dépression plus grande.

REMARQUES. — Les hydrates de carbone donnent des courbes qui présentent les mêmes caractères que celles du groupe précédent (glycérine, etc.). L'activité est cependant un peu plus forte vers la fin, à cause du poids moléculaire élevé.

## CHAPITRE IV.

### I. — PHÉNOLS.

Nous réunirons ici tous les corps étudiés qui possèdent au moins une fonction phénol, avec ou sans addition d'autres fonctions.

51. *Phénol* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III, *fig.* 19, 1<sup>re</sup> courbe); maximum, 914. Troncature inclinée à gauche, fortement arrondie; cependant, la dérivée seconde passe par un minimum très marqué, et il y a une partie de la courbe assez aplatie, de 0<sup>volt</sup>,8 à 1<sup>volt</sup>,2. Le coude droit est le plus marqué, l'autre n'existe pour ainsi dire pas. La dépression est encore sensible à gauche à l'extrémité.

52. *Le même* ( $\frac{1}{100}$  M) (*fig.* 19, 2<sup>e</sup> courbe); maximum, 966. Mêmes caractères, moins marqués.

53. *Orthonitrophénol* ( $\frac{1}{100}$  M); maximum, 974. Troncature presque rectiligne, très inclinée à gauche, le coude

droit assez brusque (0<sup>volt</sup>, 1 env  
difficiles.

Fig. 19.

1

1

0 0.5 1 1.5 2

54. *Isobutylphénol* (sat.) (T  
mum, 924. Troncature presc  
gauche, coude droit assez br  
ficiles.

55. *Amylphénol* (sat.); ma  
peu soluble. Troncature inclin  
précis.

56. *Orthoxylénol* (sat.) (T  
Courbe analogue à celle du pl

57. *Orthocrésol* (sat.) (T  
mum, 867. Forte dépression, t  
dépression encore grande à la

58. *Thymol* (sat.); maxim  
ture presque rectiligne, un p  
deux coudes bien marqués. F  
cision.

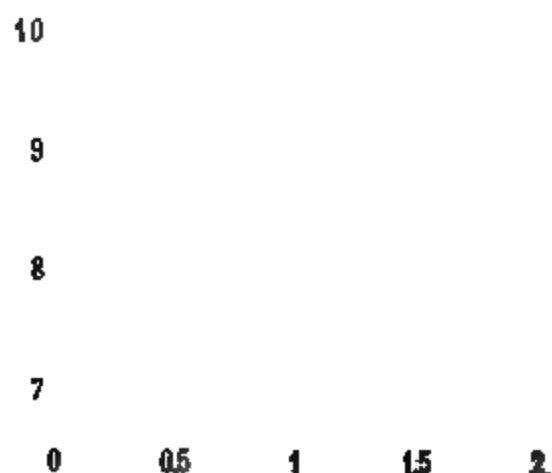
59. *Carvacrol* (sat.); maxi  
identique à la courbe précéc  
précis.

60. *Naphtol-β* (sat.) (Ta  
Troncature bien inclinée à gau  
tiligne; la partie descendante

BOUY.

be primitive. Viscosité, un peu

Fig. 22.



M) (Tabl. III); maximum, 932. à celle de la résorcine (*fig. 7*). ondie, très inclinée à gauche, primitive à l'extrémité gauche. ) (Tabl. III, *fig. 7*); maximum précédente.

M) (Tabl. III); maximum, 937. aux deux précédentes.

III); maximum, 879. Pour la est très analogue aux précédée, en raison sans doute de la raude. La première courbe de dée assez exacte, mais le maximum, et, par suite, la courbe est

at.) (Tabl. III); maximum, 868. la précédente, un peu plus

abl. III, *fig. 22*, 1<sup>re</sup> courbe); analogue à celle de la résorcine, che de la courbe primitive.

# A FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE

le ( $\frac{1}{10}$  M) (*fig. 22*, 2<sup>e</sup> courb

e ( $\frac{1}{100}$  M) (*fig. 22*, 3<sup>e</sup> courb

*lucine* ( $\frac{1}{10}$  M); maximum, 917 e  
la courbe n'a pu être observé  
analogue aux précédentes. Mes

*oniférylique* (sat.) (Tabl. II)  
ncature largement arrondie, un  
courbe assez analogue à la figu  
ssion est encore sensible à

*ine* (sat.) (Tabl. III); maxim  
ourbe précédente.

le *salicylique* (sat.); maximum  
re assez arrondie, très peu inc

le *paraoxybenzoïque* (sat.) (  
um, 908. Troncature arrondie  
e, rejoignant la courbe primitiv

de *protocatéchique* (sat.) (T  
Troncature très régulièrement  
as encore la courbe primitive à .

e ( $\frac{1}{100}$  M) (Tabl. III); maxim  
e à la figure 6; viscosité notabl  
*ne* (sat.); maximum, 969 enviro  
atie, un peu inclinée à gauche.  
es.

(sat.); maximum, 868. Tron  
; peu inclinée à gauche, ne rejo  
urbe primitive à l'extrémité gau  
*licylique* (sat.); maximum, 93

e analogue à celle du phénol. Médiocre précision, té.

*Acide paroxybenzoïque* (sat.) (Tabl. III); maximum, 932. La courbe ressemble à la deuxième de la 22, mais à gauche elle se rapproche davantage de la courbe primitive.

*Tyrosine* (sat.) (Tabl. III); maximum, 974. Troncature inclinée à gauche.

*Acide protocatéchique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 923. Courbe très analogue à la deuxième de la 22.

*Acide vanillique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 912. La courbe se rapproche beaucoup de la figure 6, mais ne fait pas tout à fait la courbe primitive à son extrémité gauche.

*Acide pyrogallocarbonique* (sat.); maximum, 917. La courbe est très inclinée à gauche et peu arrondie, le coude est assez marqué. Les mesures s'arrêtent à 0<sup>vol</sup>, 4 où la tension est de 148.

*Acide gallique* (sat.) (Tabl. III); maximum, 920. La courbe est très analogue à la première de la figure 22.

*Tanin* (20<sup>g</sup>); maximum, 893. Courbe ressemblant à la première de la figure 22, mais un peu plus arrondie. Médiocre précision.

REMARQUES. — La fonction phénol est accompagnée des caractères suivants : la troncature est inclinée à gauche, l'extrémité gauche est par conséquent plus basse que le coude et souvent n'est pas observable, les deux courbes ne se rejoignant pas à l'extrémité gauche (résorcine, pyrogallique, etc.). L'allure de la courbe est ainsi toute différente de celle des courbes à troncature inclinée à droite, qui sont les plus fréquentes.

Les caractères sont liés à la présence de l'oxhydryle phénolique, et cessent d'exister quand celui-ci disparaît par oxydation (anisol, phénétol). Mais ces courbes à

troncature inclinée à gauche ne sont pas particulières aux phénols, bien qu'elles soient toujours un peu exceptionnelles. Nous en trouverons plusieurs chez les acides. Parmi les sels minéraux eux-mêmes, les platinocyanures donnent des courbes tout à fait analogues à celle du pyrogallol (<sup>1</sup>).

Ajoutons que la courbe phénolique ne possède jamais de coude très brusque, et que ceux-ci sont même largement arrondis, à part deux ou trois exceptions. La troncature est aussi généralement arrondie, mais non toujours.

En général, la troncature est très inclinée avec les phénols polyvalents : pyrocatechine, résorcine, hydroquinone, orcine, dioxynaphtaline, pyrogallol, aldéhyde protocatéchique, acides protocatéchique, pyrogallocarbonique, gallique, tanin. Elle est peu inclinée avec les phénols monovalents : phénol, orthoxylénol, thymol, carvacrol, alcool coniférylique, aldéhyde salicylique, glaiacol. Il y a des exceptions assez rares.

## II. — ÉTHERS ET NITRILES.

86. *Éther éthylique* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 23); maximum, 933. Troncature rectiligne, fortement inclinée à droite, coude gauche assez brusque. La dépression est d'environ 4 après le coude tout le long de la branche positive.

87. *Anisol* (sat.) (Tabl. III); maximum, 925 environ. Troncature presque rectiligne, sensiblement horizontale, les deux coudes presque pareils, un peu arrondis. Viscosité, mesures assez difficiles.

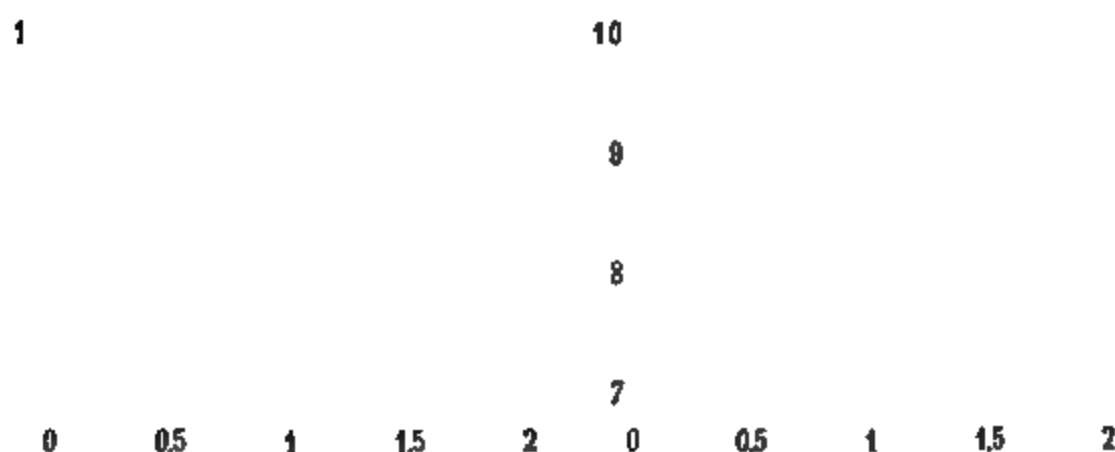
---

(<sup>1</sup>) Par exemple, du platinocyanure de potassium ( $\frac{1}{10}$  M) est employé avec  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  ( $\frac{1}{2}$  M), exactement comme le corps organique dans les expériences précédentes. On trouve que la dépression est nulle à droite jusqu'à une assez grande hauteur, et que la courbe est presque identique à celle du pyrogallol ( $\frac{1}{10}$  M). Le maximum est de 947. On a donné dans la première Partie (Chap. III et IV) les courbes des platinocyanures avec l'eau pure.

88. *Phénétol* (sat.) (Tabl. III); maximum, 971. Troncature arrondie, presque symétrique; pas de coudes apparents. Médiocre précision.

Fig. 23.

Fig. 24.



89. *Formiate d'éthyle* (sat.) (Tabl. III); maximum, 916. Troncature fortement inclinée à droite, un peu arrondie, coude gauche brusque ( $0^{\text{vlt}}, 05$ ), après lequel la dépression ne s'annule pas, en sorte que la branche positive se tient à environ  $0^{\text{vlt}}, 02$  de la courbe primitive. La solution employée contenait de l'acide formique, en raison de la décomposition de l'éther.

90. *Acétate d'éthyle* (sat.) (Tabl. III, fig. 24); maximum, 925. Troncature peu arrondie, assez inclinée à droite; coude à gauche très brusque ( $0^{\text{vlt}}, 01$ ); le coude droit est assez brusque.

91. *Acétate d'amyle* (sat.) (fig. 25); maximum, 934. Troncature presque rectiligne, peu inclinée à droite. Coude gauche très brusque, coude droit assez brusque.

92. *Monochlorhydrine glycérique* (M) (Tabl. III, fig. 26); maximum, 911. Troncature largement arrondie, la courbe ne rejoint pas tout à fait la courbe primitive, ni à droite ni à gauche. Le coude gauche est légèrement marqué, non le droit.

93. *Trychlorhydrine glycérique* (sat.); maximum, 945 environ. Troncature un peu arrondie, à peu près ho-

945

zontale, coude gauche un peu plus marqué que le droit. Viscosité, mesures difficiles.

Fig. 25.

Fig. 26.

1

05      1      15      2

94. *Vératrol* (sat.); maximum, 877 environ. Troncature presque rectiligne, peu inclinée à droite, coude gauche un peu arrondi. Mesures peu précises.

95. *Pipéronal* (sat.) (Tabl. III); maximum, 895. Troncature un peu arrondie, un peu inclinée à droite; coudes assez brusques. Viscosité, précision médiocre.

96. *Acétonitrile* (non dosé) (Tabl. III); maximum, 948. Troncature assez arrondie, très inclinée à droite, ne redevient à peu près la courbe primitive qu'à la limite des expériences. Ressemble aux courbes de la figure 29.

97. *Propionitrile* (sat.) (Tabl. III); maximum, 927. Troncature très inclinée à droite, coude gauche brusque; la courbe ressemble un peu à la première de la figure 27.

98. *Capronitrile* (sat.) (Tabl. III); maximum, 933. Troncature moins inclinée, coude très brusque. Ressemble aux courbes 1 et 2 de la figure 12.

REMARQUES. — Avec les éthers nous revenons aux troncatures inclinées à droite et aux formes déjà vues chez les alcools monovalents. Les éthers-oxydes et les éthers-sels de la série grasse rappellent ces dernières; à mesure que le poids moléculaire augmente, on voit apparaître les troncatures presque rectilignes et les coudes gauches très brusques (acétate d'éthyle, acétate d'amyle).



Les éthers de la glycérine participent des caractères de cet alcool et donnent des courbes toutes différentes des précédentes et bien plus arrondies, mais l'activité est bien plus grande qu'avec la glycérine elle-même.

Les éthers aromatiques (anisol, phénétol, pipéronal), donnent des troncatures presque symétriques et ne présentent rien de particulier.

Les nitriles (série grasse) montrent des troncatures plus inclinées à droite que les alcools monovalents. Nous trouverons les mêmes caractères dans le groupe suivant.

## CHAPITRE V.

### I. — ALDÉHYDES ET DÉRIVÉS.

99. *Aldéhyde acétique* (M) (Tabl. III, fig. 27, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 978. Troncature à coudes très arrondis, et à milieu presque rectiligne, très inclinée à droite. Mesures un peu incertaines (<sup>1</sup>).

Fig. 27.

Fig. 28.

1

1

0      0.5      1      1.5      2      0      0.5      1      1.5      2

100. *Aldéhyde propionique* (env. M) (Tabl. III). Maximum, 930. Troncature bien inclinée à droite, coude gauche un peu brusque. Après le coude droit, qui est bien marqué, la courbe descend en se tenant à quelque

(<sup>1</sup>) Les nombres sont un peu trop grands, car la solution s'appauvrisait en aldéhyde. On n'avait pas encore pris les précautions indiquées plus haut pour éviter ces inconvénients.

distance de la courbe primitive. Ressemble à la figure 27, 1<sup>re</sup> courbe.

101. *Aldéhyde isobutylique* (sat.) (Tabl. III, fig. 27, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 921. Courbe analogue à la précédente, mais le coude gauche est plus brusque, et la particularité signalée à l'extrémité droite est un peu plus accusée.

102. *Aldéhyde valérique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 931. Courbe analogue à la précédente. Après le coude droit même particularité très nette, mais la distance des deux courbes est moindre et vaut 0<sup>volt</sup>,01 à 0<sup>volt</sup>,02.

103. *Œnanthol* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 933. Troncature inclinée à droite, un peu arrondie, coude gauche un peu brusque. Rappelle la figure 1. Viscosité, médiocre précision.

104. *Aldéhyde benzoïque* (sat.). Maximum, 887 environ. Troncature inclinée à droite, un peu arrondie, coude gauche assez brusque. Ressemble un peu à la 1<sup>re</sup> courbe, figure 10, mais la courbe est plus basse. Viscosité, médiocre précision.

105. *Orthonitrobenzaldéhyde* (sat.). Maximum, 905 environ. Troncature sensiblement horizontale. Forte viscosité, mesures difficiles.

106. *Aldéhyde paratolylique* (sat.) Maximum, 900. Troncature un peu inclinée à droite, rappelle la figure 1. Mesures peu précises.

107. *Aldéhyde anisique* (sat.). Maximum, 885 environ. Troncature assez arrondie, un peu inclinée à droite, coude gauche assez brusque. Viscosité, peu de précision.

108. *Aldéhyde cinnamique* (sat.). Maximum, 877. Troncature presque rectiligne, très peu inclinée à droite, coudes brusques. Forte viscosité, mesures assez difficiles.

109. *Furfurol* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 891. Troncature bien inclinée à droite, rappelant celle de la

figure 35, mais plus arrondie. La courbe s'arrête à  $1^{\text{volt}},7$ , à une assez grande distance de la courbe primitive.

110. *Paraldéhyde* (sat.) (Tabl. III, fig. 28). Maximum, 920. Grande troncature très peu arrondie, fortement inclinée à droite, aboutissant à l'extrémité droite de la courbe primitive. Coude gauche très brusque ( $0^{\text{volt}},02$ ).

111. *Glyoxal* (M) (Tabl. III). Maximum, 979. Courbe régulièrement arrondie rappelant la 2<sup>e</sup> de la figure 17; cependant la dépression est un peu plus grande à gauche qu'à droite.

112. *Acétal* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 942. Troncature bien inclinée à droite, peu arrondie, coude gauche assez brusque. Analogue à la figure 23, mais un peu moins rectiligne.

113. *Aldol* (M). Maximum, 894 environ. Grande troncature un peu arrondie, se terminant à l'extrémité droite de la courbe primitive; coude gauche brusque. Médiocre, pureté suspecte.

114. *Acétaldoxime* (non dosé). Maximum, 954. Troncature très arrondie, un peu inclinée à droite, rappelant la 2<sup>e</sup> courbe de la figure 32. Médiocre.

REMARQUES. — Les aldéhydes de la série grasse donnent des troncatures très inclinées à droite, plus que leurs alcools. Avec quelques-unes (propionique, isobutylique, valérique), la courbe, après avoir marqué le coude droit, ne rejoint pas encore la courbe primitive aux limites de la figure. L'œnanthol commence, la molécule croissant, à montrer une tendance à former un palier, comme son alcool. Les coudes gauches ne sont pas aussi brusques qu'avec les alcools.

Les aldéhydes aromatiques donnent des troncatures plus arrondies et bien moins inclinées à droite. Le furfural est intermédiaire entre les deux groupes.

La paraldéhyde donne un bel exemple de grande troncature peu arrondie et très inclinée à droite; l'acétal

se comporte comme une aldéhyde; le glyoxal se rapprocherait des alcools polyvalents.

## II. — CÉTONES; CORPS HALOGÉNÉS.

115. *Acétone* (M) (Tabl. III, *fig.* 29, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 966. Troncature à coudes assez arrondis, très inclinée à droite.

116. *Butyrone* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 930. Troncature presque rectiligne, assez inclinée à droite, coude gauche très brusque (0<sup>volt</sup>, 02), coude droit assez brusque.

117. *Acétylacétone* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 29, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 908. Troncature arrondie, très inclinée à droite, se terminant à l'extrémité droite. Coude gauche assez brusque.

Fig. 29.

Fig. 30.

0    05    1    15    2    0    05    1    15    2

118. *Phorone* (sat.). Maximum, 913 environ. Troncature rectiligne, très peu inclinée à droite, coude gauche brusque. Viscosité, peu de précision.

119. *Diéthylcétone* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 913. Grande troncature presque rectiligne, très inclinée à droite, coude gauche brusque. Ressemble à la figure 28, mais un peu plus arrondie vers la gauche.

120. *Pinacoline* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 924. Analogue à la précédente, mais le coude droit, assez

brusque, est plus haut (vers 790), et non à l'extrémité. Coude gauche extrêmement brusque (moins de 0<sup>volt</sup>, 01).

121. *Méthyléthylcétone* (M) (Tabl. III). Maximum, 925. Analogue à la diéthylcétone.

122. *Méthylhexylcétone* (sat.). Maximum, 935 environ. Troncature presque rectiligne, peu inclinée à droite. Viscosité, peu de précision.

123. *Éthylisobutylcétone* (sat.). Maximum, 920 environ. Troncature un peu arrondie, modérément inclinée à droite, coudes brusques. Mesures difficiles.

124. *Acétophénone* (sat.). Maximum, 891. Grande troncature, un peu arrondie, inclinée à droite. Coudes assez brusques. Peu de précision.

REMARQUES. — Les cétones ont des troncatures inclinées à droite. Cette inclinaison est le plus souvent forte, comme pour les aldéhydes. Les cétones de poids moléculaire élevé (phorone, méthylhexylcétone) ont des troncatures moins inclinées, suivant la règle générale de la série grasse.

Certaines cétones, contrairement aux aldéhydes, donnent des coudes gauches très brusques (butyrone, éthylisobutylcétone, phorone, et surtout pinacoline, qui en montre le plus bel exemple).

L'acétophénone, seule cétone aromatique étudiée, ne se distingue pas des précédentes.

125. *Bromure d'éthyle* (sat.) (Tabl. III, fig. 30, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 940. Troncature un peu arrondie, un peu inclinée à gauche. Coude droit assez marqué.

126. *Iodure d'éthyle* (sat.) (fig. 30, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 909. Troncature plus inclinée à gauche que la précédente, coude droit assez brusque. Viscosité.

127. *Hydrate de chloral* (M). Courbe incomplète du côté droit, le maximum n'est pas atteint. La forme générale paraît se rapprocher de la courbe précédente.

128. *Hydrate de chloral butylénique* (sat.) (Tabl. III).

Maximum, 915. Troncature un peu inclinée à gauche; malgré cela la brusque que le droit.

129. *Chloroforme* (sat.) (Tab Maximum, 953. Troncature peu inclinée à gauche, le coude de gauche.

REMARQUES. — Les dérivés troncatures un peu inclinées à gauche. Ainsi la substitution à donner à la courbe la dissymétri

## CHAPITRE

### I. — ACIDES DE LA

130. *Acide acétique* (env. 21 973. Troncature très arrondie, s

131. *Acide monochloracétique* Maximum, 944. Troncature très arrondie à gauche; la courbe est inclinée dans son ensemble est in

Fig. 31.

1

1

132. *Acide propionique* (en 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 947. Troncature inclinée à droite, coudes arrondis

133. *Acide butyrique normale*

1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 901. Analogue à la courbe précédente, la troncature est moins arrondie.

134. *Acide isovalérianique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 905. Troncature aplatie, très peu inclinée à droite. Manque l'extrémité gauche de la courbe.

135. *Acide caproïque normal* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 904. Troncature très peu arrondie, très peu inclinée à droite. Coude gauche plus arrondi que le droit.

136. *Acide heptylique normal* (sat.). Maximum, 909 environ. Troncature rectiligne, légèrement inclinée à droite. Coude gauche brusque. Forte viscosité; peu précis.

137. *Acide crotonique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 924. Troncature assez arrondie, un peu inclinée à droite. Analogue à la 1<sup>re</sup> courbe, figure 31, mais un peu plus arrondie.

138. *Acide lactique* (env. M) (Tabl. III, fig. 32, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 932. Troncature analogue aux précédentes, mais plus inclinée à droite.

139. *Acide oxybutyrique*  $\alpha$  (sat.) (Tabl. III, fig. 32, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 902. Troncature analogue aux précédentes. Le coude gauche est plus arrondi, et le raccordement avec la courbe primitive se fait bien plus bas.

140. *Acide glycérique* (M) (Tabl. III). Maximum, 970. Courbe bien arrondie; la dépression ne s'annule qu'aux extrémités; elle est un peu plus grande à droite.

141. *Acide pyruvique* (non dosé). Maximum, 944. La partie droite de la courbe manque, il y a électrolyse. La dépression est encore de 6 à l'extrémité gauche.

142. *Acide oxalique* <sup>(1)</sup> ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III). Maximum, 998. La dépression est sensiblement nulle à droite, où la

---

(<sup>1</sup>) Pour l'acide oxalique et quelques autres, on a déjà examiné dans la première partie les solutions dans l'eau pure.

courbe a même une légère tendance à passer de l'autre côté de la courbe primitive. A gauche, la dépression, toujours petite, diminue lentement jusqu'à l'extrémité.

143. *Acide malonique* (M) (Tabl. III). Maximum, 974. Troncature très arrondie, inclinée à gauche.

144. *Acide pyrotartrique* (non dosé) (Tabl. III). Maximum, 940. Troncature très arrondie, légèrement inclinée à droite.

145. *Acide subérique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 955. Analogue au précédent. L'extrémité gauche manque.

146. *Acide sébacique* (sat.). Maximum, 955. Troncature rectiligne, horizontale, les deux coudes égaux, un peu brusques. Forte viscosité, peu de précision.

147. *Acide fumarique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 979. Troncature peu arrondie, très inclinée à gauche. Manque l'extrémité droite, électrolyse.

148. *Acide citraconique* (200<sup>g</sup>). Maximum, 922. Dépression encore notable (22) à l'extrémité gauche. Le maximum est de 0<sup>volt</sup>,<sub>1</sub> à droite de celui de la courbe primitive. Il manque toute la partie droite, électrolyse.

149. *Acide malique* (M) (Tabl. III). Maximum, 970. Courbe très arrondie, pas de coude visible. La dépression est plus grande à gauche, s'annule à l'extrémité droite.

150. *Acide tartrique* (M) (Tabl. III). Maximum, 975. Courbe arrondie, pas de minimum de la dérivée seconde. La dépression est encore de 12 à l'extrémité gauche, tandis qu'à droite la courbe sort légèrement de la courbe primitive.

151. *Acide mucique* (sat.). Maximum, 996. Dépression très petite, un peu plus grande à gauche.

152. *Acide aconitique* (non dosé). Maximum, 945. Dépression sensible à gauche jusqu'à l'extrémité. Le maximum est de 0<sup>volt</sup>,<sub>1</sub> à droite de celui de la courbe primitive. La partie droite manque, électrolyse.

153. *Acide citrique* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III). Maximum, 983.



Troncature bien arrondie, symétrique; pas de coude sensible.

REMARQUES. — Dans la série grasse, les acides monosaturés donnent des troncatures un peu inclinées à droite, un peu moins inclinées en général que les alcools correspondants, beaucoup moins que les aldéhydes et les cétones. Les coudes ne sont pas brusques, sauf peut-être pour l'acide heptylique. L'acide monochloracétique donne une courbe très arrondie et un peu inclinée à gauche, ce qui est d'accord avec ce que nous avons vu plus haut sur l'effet de la substitution de Cl à H.

L'acide crotonique se comporte comme les précédents. Les acides lactiques,  $\alpha$ -oxybutyrique donnent aussi des troncatures inclinées à droite et des coudes arrondis. Les acides glycérique, pyrotartrique, citrique donnent des troncatures très arrondies et à peu près symétriques. Les acides oxalique, malonique, fumarique, malique, trioxalique, aconitique donnent des troncatures très arrondies, plus ou moins inclinées à gauche.

## II. — ACIDES A FONCTION AMINE.

154. *Taurine* (M) (Tabl. III). Maximum, 992. Courbe de type dit *uniforme* de la figure 5; cependant la dépression est deux ou trois fois plus grande à gauche qu'à droite; elle ne montre aucune tendance à s'annuler vers les extrémités de la courbe.

155. *Glycocolle* (M) (Tabl. III). Maximum, 999. La dépression est partout très petite et d'intensité constante, sauf vers l'extrémité gauche où elle augmente un peu.

156. *Sarcosine* (M) (Tabl. III). Maximum, 993. Dépression sensiblement constante.

157. *Bétaïne* (M). Maximum, 988. La dépression est un peu plus grande à droite qu'à gauche, mais la moitié de la partie gauche de la courbe manque.

158. *Alanine* (M) (Tabl. I)  
Dépression sensiblement const

159. *Leucine* (sat.) (Tabl. I)  
arrondie, la dépression s'ann  
devient petite à l'autre extré  
exception dans ce groupe.

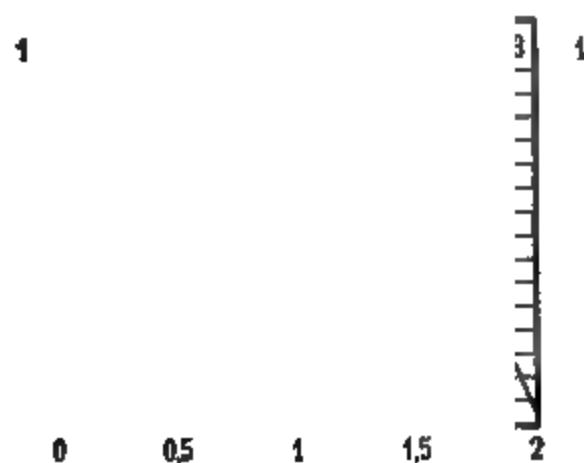
160. *Asparagine* (sat.) (T  
Dépression à peu près constan

REMARQUES. — Les acides  
tinguent tout d'abord par les  
solutions concentrées, la dép  
sont les corps organiques les  
tout à leur poids moléculaire.  
exactement le type *uniforme*  
constante, et surtout ne mon  
nuler aux extrémités. La leuc  
pour ce dernier point.

### III. — ACIDES DE L

161. *Acide benzoïque* ( $\frac{1}{10}$ )  
Maximum, 948. Troncature

Fig. 33.



à gauche jusqu'à l'extrémité  
coude droit à peine indiqué.

162. *Acide paratoluylique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 969. Troncature peu arrondie, inclinée à gauche; coude droit plus marqué, assez arrondi.

163. *Acide anisique* (sat.). Maximum, 978. Troncature bien arrondie, assez inclinée à gauche; coudes insensibles.

164. *Acide orthophtalique* ( $\frac{1}{100}$ M) (Tabl. III, fig. 34). Maximum, 965. Troncature assez arrondie, très inclinée à gauche, finissant à peine à l'extrémité gauche. Coudes insensibles.

165. *Acide camphorique* ( $\frac{1}{100}$ M). Maximum, 941. Troncature presque rectiligne, légèrement inclinée à droite; coudes assez brusques. Viscosité, mesures difficiles.

166. *Acide pyromucique* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 925. Troncature très arrondie, finissant à peine à l'extrémité de la courbe à gauche. Analogue à la figure 6.

167. *Acide picolique* (sat.). Maximum, 940 environ. Mesures incomplètes et très difficiles.

168. *Le même* ( $\frac{1}{10}$ M). Maximum, 964 environ. Même observation.

169. *Acide nicotique* ( $\frac{1}{10}$ M). Maximum, 949. Troncature bien arrondie, partant de l'extrémité gauche de la courbe primitive. Toute la partie droite manque.

170. *Acide cyanurique* (sat.). Maximum, 984. Troncature assez arrondie, très inclinée à gauche.

REMARQUES. — Les acides de la série cyclique donnent le plus souvent des troncatures inclinées à gauche, comme les phénols. Ces troncatures sont arrondies, ce qui est, sinon général, du moins très fréquent chez les corps de fonctions diverses appartenant à la série cyclique.

Les acides camphorique et nicotique donnent au contraire des troncatures inclinées à droite.

Ce n'est qu'après l'étude d'un plus grand nombre d'acides qu'on pourra établir des groupements rationnels.

IV. — LACTONES, AMIDES.

*Valérolactone* (100<sup>g</sup>) (Tabl. III, *fig.* 35). M

31. Grande troncature un peu arrondie, à droite, où elle n'atteint pas encore la cc dans les limites des mesures. Coude gauche, pas très brusque.

*Zoumarine* (sat.). Maximum, 902. Troncature à la précédente, mais un peu moins inclinée à la jonction vers l'extrémité droite de la cc. Viscosité, précision médiocre.

Fig. 35.

Fig. 36.

1

1 1.5 2 0 0.5 1 1.5

*Formamide* (M) (Tabl. III). Maximum, 99 on, partout très petite, ne s'annule à droite qu'à l'extrémité; elle est moindre à gauche.

*Acétamide* (M) (Tabl. III). Maximum, 976 on, du côté droit, va en diminuant jusqu'à l'extrémité où elle est nulle; elle décroît plus vite du côté gauche. Troncature très arrondie.

*Propionamide* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 3). M 12. Troncature fortement arrondie, très inclinée, ne rejoint pas tout à fait la courbe primitive.

*Butyramide* (sat.). Presque insoluble, dépress

177. *Butyramide normal* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 36, 920. Troncature largement e à l'extrémité droite de la

*g.* 36, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, s accentués.

Maximum, 912. Troncature étriquée. Mesures peu précises. (Tabl. III). Maximum, 915. Symétrique; ne rejoint pour-primitive à gauche.

lactones étudiés donnent de linées à droite.

asse donnent des troncatures coudes bien sensibles, forte-

ues étudiés donnent des tron- e symétriques.

PE DE L'URÉE.

(I, *fig.* 37). Maximum, 984. nent constante à gauche jus-

Fig. 38.

1

0 0.5 1 1.5 2

e diminue à droite sans s'an-

182. *Biuret* (sat.) (Tabl. III, *fig.* 38). Maximum, 9. Troncature très inclinée à gauche, presque rectiligne son milieu. Le coude droit est très arrondi; après le coude gauche, qui est assez net, la courbe demeure à quelque distance de la courbe primitive.

183. *Uréthane* (M) (Tabl. III). Maximum, 933. Troncature inclinée à droite, assez arrondie, coude gauche assez brusque. Analogue à la première courbe (*fig.* 1).

184. *Méthylurée* (non dosé) (Tabl. III). Maximum, 956. Courbe très arrondie sans troncature. La dépression est encore de 20 à l'extrémité droite, moitié moins à l'extrémité gauche.

185. *Acide parabanique* (M) (Tabl. III). Maximum, 974. Troncature très arrondie, sans coudes sensibles, fortement inclinée à gauche. La dépression à l'extrémité gauche est encore d'environ 20, tandis qu'à droite elle est insensible jusqu'à une grande hauteur.

186. *Allantoïne* (sat.). Maximum, 990. Troncature très arrondie, pas de coudes sensibles, un peu inclinée à gauche.

187. *Hypoxanthine* (sat.) (Tabl. III). Maximum, 9. Troncature très arrondie, un peu inclinée à gauche.

REMARQUES. — Le groupe de l'urée montre des courbes assez variées. L'urée, le biuret, l'acide parabanique donnent des courbes où la dépression est plus grande à gauche, et ne s'annule pas à l'extrémité gauche de la courbe. L'uréthane donne une troncature inclinée à droite ressemblant à beaucoup de celles que nous avons décrites (<sup>1</sup>). L'hypoxanthine et la méthylurée donnent des courbes à dissymétrie peu marquée.

---

(<sup>1</sup>) Il en est de même pour la caféine, qui sera étudiée avec les bases.

## VI. — GLUCOSIDES.

188. *Amygdaline* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III, *fig.* 39, 1<sup>re</sup> courbe). Maximum, 906. Troncature bien arrondie, partant de l'extrémité gauche de la courbe, et ne rejoignant pas tout à fait l'extrémité droite; inclinée à droite: coude gauche bien marqué, mais très arrondi.

189. *Le même* ( $\frac{1}{100}$  M) (*fig.* 39, 2<sup>e</sup> courbe). Maximum, 927. Forme analogue. La dépression est à peine plus petite qu'avec une concentration 10 fois plus grande.

190. *Le même* ( $\frac{1}{1000}$  M). Maximum, 975. Forte viscosité.

Fig. 39.

Fig. 40.

1

1

0      05      1      15      2

191. *Salicine* ( $\frac{1}{10}$  M) (Tabl. III, *fig.* 40). Maximum, 912. Troncature bien arrondie, presque symétrique; dépression encore notable à l'extrémité gauche.

192. *Esculine* (sat.). Maximum, 920. Troncature inclinée à gauche, coude droit bien marqué. Viscosité, un peu d'incertitude.

REMARQUE. — Ces trois glucosides donnent des courbes appartenant à trois types tout différents. L'amygdaline est un des corps organiques les plus actifs.

## CHAPITRE VII.

## DE LA POSITION DES COURBES SUR L'AXE DES ABSCISSES.

Nous remettrons après l'étude des bases et de leurs réflexions d'ordre théorique que suggèrent ces sciences. Il est cependant un point que nous abordons ici, comme nous l'avons déjà fait dans la première Partie pour les composés minéraux <sup>(1)</sup>.

La variable essentielle dont dépendent les formes électrocapillaires est l'excès  $\Delta$  du potentiel du mercure sur celui de l'électrolyte où il est immergé. Appelons courbe électrocapillaire *théorique* celle qui serait tracée en prenant pour abscisse  $\Delta$ . Nous ne mesurons seulement l'excès  $V$  du potentiel du ménisque sur celui du large mercure, et nous avons la relation

$$\Delta = V + C,$$

$C$  étant une constante inconnue. La courbe expérimentale a pour abscisse  $V$ ; par suite, tout en étant de même forme que la courbe théorique, elle en diffère par sa position sur l'axe des abscisses.

Appelons  $L_1$  la solution primitive,  $L_2$  la solution modifiée par l'addition du corps organique, et  $L_0$  la solution dans laquelle est immergé le large mercure. Si les potentiels au contact  $L_0 | L_1$  et  $L_0 | L_2$  sont égaux, la constante  $C$  aura la même valeur pour la solution primitive et la solution modifiée. Les relations de position des courbes expérimentales seront donc les mêmes que celles des deux courbes théoriques.

Si, au contraire,  $L_0 | L_1$  est différent de  $L_0 | L_2$ , les relations de position des deux courbes expérimentales

---

(<sup>1</sup>) Première Partie, Chapitre I, VI et VIII.



seront plus celles des deux courbes théoriques; ce sera comme si l'une de ces dernières avait éprouvé une translation parallèle aux abscisses.

Ce dernier cas paraît être celui de quelques acides (oxalique, tartrique, etc.), pour lesquels nous avons vu que la courbe modifiée sort quelque peu à droite de la courbe primitive, d'une quantité de l'ordre de  $0^{\text{volt}}, 01$ , au lieu d'être tout entière comprise dans son intérieur, comme pour les corps organiques neutres.

On constate, en effet, une translation de même sens et à peu près égale, si l'on ajoute à la solution primitive une petite quantité d'un acide minéral, telle que la teneur en ions H soit la même qu'avec l'acide organique.

A part cette exception, d'ailleurs minime, il paraît très vraisemblable que l'égalité de  $L_0 | L_1$  et de  $L_0 | L_2$  est réalisée à une suffisante approximation, surtout quand la solution modifiée ne contient qu'une petite quantité de matière organique. Il ne semble pas, en effet, que la présence d'un peu d'alcool ou de sucre doive modifier considérablement la vitesse de diffusion des ions, comme il le faudrait pour produire des écarts sensibles, c'est-à-dire supérieurs à 1 ou 2 millivolts.

L'expérience montre, en outre, que, dans beaucoup de cas, la courbe modifiée dérive de la courbe primitive par une troncature appliquée au sommet, laissant intactes les parties inférieures des deux branches de la courbe ou d'une seule. Ce fait s'explique de lui-même si l'on admet : 1° que l'égalité considérée a lieu; 2° que les deux courbes théoriques coïncident partiellement, c'est-à-dire que la matière organique n'agit pas sur les forces électrocapillaires pour certaines valeurs de  $\Delta$ .

Si, au contraire, l'égalité considérée n'avait pas lieu, la coïncidence des deux courbes expérimentales exigerait que les deux courbes théoriques fussent différentes, et que cette différence fût compensée par la translation de

l'une d'elles. Cette coïncidence serait, en quelque sorte, un accident fortuit.

De plus, en changeant  $L_0$ , on devrait alors voir cesser la coïncidence, à moins que la différence de  $L_0 | L_1$  et de  $L_0 | L_2$  ne fût indépendante de  $L_0$  sans être nulle (<sup>1</sup>). Or la coïncidence persiste, comme je l'ai constaté en prenant pour  $L_0$  une solution normale de KCl avec du calomel. Enfin on ne comprendrait pas non plus pourquoi la coïncidence persiste si l'on change la solution primitive, comme nous l'avons vu au Chapitre II. Ce serait, semble-t-il, trop de rencontres fortuites.

On doit donc admettre que les relations de position des deux courbes expérimentales sont les mêmes que celles des deux courbes théoriques. Nous l'avons déjà admis pour les composés minéraux (<sup>2</sup>), en vertu du même raisonnement, qu'il m'a paru utile de reprendre ici avec plus de développements.

Nous avons vu, au cours de cette deuxième Partie, que l'abscisse du maximum de la courbe modifiée diffère, en général, de celle du maximum de la courbe primitive d'une quantité importante, qui atteint souvent plusieurs dixièmes de volt. Ces deux abscisses ne peuvent donc satisfaire toutes deux à la condition  $\Delta = 0$ . Ainsi, en général, il n'est pas vrai que le maximum de la courbe électrocapillaire soit le point où le mercure est au potentiel de l'électrolyte, remarque déjà faite pour les composés minéraux (<sup>3</sup>). Cette relation, longtemps admise d'après Helmholtz, et qui a servi de base à bien des déterminations physico-chimiques devenues classiques, doit être regardée comme inconciliable avec cet ensemble de faits d'expérience.

---

(<sup>1</sup>) Ce serait la loi de Volta, qui n'a pas lieu en général avec les électrolytes.

(<sup>2</sup>) I<sup>re</sup> Partie, Chap. VIII.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 1<sup>er</sup> février 1892, et I<sup>re</sup> Partie de ce travail, Chap. VI et VIII.

TABLEAU III.

|        | Triméthyléthylène (sat.) | Alcool méthylique (M). | Alcool éthylique (M). | Alcool propylique normal (M). | Alcool isopropylique (M). | Alcool butylique normal (1° M). |
|--------|--------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| .....  | »                        | 764,3                  | 758,4                 | 761,5                         | 763,2                     | 764,3                           |
| 2..... | »                        | 827,2                  | 822,5                 | 825,0                         | 826,6                     | 827,4                           |
| 3.. .. | »                        | »                      | 875,1                 | 878,0                         | 878,9                     | 879,9                           |
| 4. ... | 922,9                    | 919,7                  | 917,7                 | 916,4                         | 920,0                     | 921,8                           |
| 5..... | 955,8                    | »                      | 949,3                 | 927,4                         | 947,2                     | 951,6                           |
| 6..... | 975,9                    | 974,2                  | 969,1                 | 928,7                         | 951,5                     | 956,4                           |
| 7..... | 979,7                    | »                      | 977,3                 | 928,1                         | 949,6                     | 957,2                           |
| 8..... | 979,2                    | 993,9                  | 978,5                 | 925,0                         | 945,1                     | 955,3                           |
| 9..... | »                        | »                      | 974,5                 | 920,7                         | 940,1                     | 951,4                           |
| .....  | 973,1                    | 986,4                  | 967,7                 | 914,7                         | 934,5                     | 946,8                           |
| .....  | »                        | »                      | 957,9                 | 907,8                         | 926,1                     | 940,2                           |
| 2..... | 958,7                    | 959,6                  | 945,1                 | 899,1                         | 916,3                     | 931,5                           |
| 3..... | »                        | »                      | 929,2                 | 889,0                         | 902,9                     | 920,9                           |
| 4..... | 918,6                    | 916,1                  | 909,3                 | 876,7                         | 889,3                     | 907,1                           |
| 5..... | »                        | »                      | 885,2                 | 861,1                         | 872,3                     | 886,2                           |
| 6..... | 860,0                    | 857,5                  | 856,7                 | 843,0                         | 849,3                     | 857,4                           |
| 7..... | »                        | »                      | 823,1                 | 816,4                         | 819,1                     | 822,7                           |
| 3.. .. | 784,5                    | 783,3                  | 785,1                 | 781,0                         | 782,2                     | 783,4                           |
| 3..... | 740,8                    | 739,8                  | 742,3                 | 738,4                         | 739,7                     | 739,5                           |
| .....  | »                        | 691,5                  | 695,1                 | 691,1                         | 692,2                     | 691,8                           |
|        | C                        | C                      | F                     | A                             | C                         | A                               |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Alcool butylique<br>secondaire ( $\frac{1}{10}$ M). | Alcool butylique<br>tertiaire ( $\frac{1}{10}$ M). | Alcool isobutylique<br>( $\frac{1}{10}$ M). | Alcool amylique tertiaire<br>( $\frac{1}{10}$ M). | Alcool heptylique normal<br>(sat.). | Alcool allylique (M). |
|----------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 0,1..... | 765,7                                               | 765,6                                              | 762,6                                       | 765,9                                             | 766,3                               | 763,5                 |
| 0,2..... | 828,7                                               | 828,5                                              | 825,8                                       | 828,7                                             | 829,2                               | 824,8                 |
| 0,3..... | 880,7                                               | 880,7                                              | 878,1                                       | 880,8                                             | 881,4                               | 876,0                 |
| 0,4..... | 922,5                                               | 922,8                                              | 921,3                                       | 922,9                                             | 922,1                               | 914,4                 |
| 0,5..... | 954,3                                               | 955,3                                              | 952,7                                       | 948,9                                             | 921,3                               | 936,0                 |
| 0,6..... | 969,5                                               | 977,2                                              | 965,6                                       | 947,9                                             | 923,5                               | 943,2                 |
| 0,7..... | 968,6                                               | 982,2                                              | 967,5                                       | 945,5                                             | 923,3                               | 944,7                 |
| 0,8..... | 965,5                                               | 979,0                                              | 965,5                                       | 942,1                                             | 922,9                               | 943,6                 |
| 0,9..... | 960,9                                               | 974,5                                              | 962,3                                       | 938,1                                             | 924,9                               | 940,2                 |
| 1 .....  | 954,9                                               | 967,8                                              | 958,1                                       | 933,8                                             | 922,9                               | 934,3                 |
| 1,1..... | 948,2                                               | 959,9                                              | 951,4                                       | 926,3                                             | 922,9                               | 926,8                 |
| 1,2..... | 937,8                                               | 950,3                                              | 943,7                                       | 918,6                                             | 920,5                               | 917,0                 |
| 1,3..... | 926,9                                               | 936,5                                              | 932,6                                       | 910,1                                             | 917,3                               | 905,8                 |
| 1,4..... | 910,6                                               | 915,9                                              | 914,8                                       | 899,4                                             | 910,9                               | 891,1                 |
| 1,5..... | 887,1                                               | 889,5                                              | 889,9                                       | 885,2                                             | 887,8                               | 872,3                 |
| 1,6..... | 857,3                                               | 858,4                                              | 860,2                                       | 857,3                                             | 858,7                               | 848,6                 |
| 1,7..... | 822,4                                               | 823,1                                              | 825,2                                       | 822,9                                             | 823,6                               | 817,7                 |
| 1,8..... | 783,2                                               | 783,2                                              | 786,1                                       | 783,8                                             | 784,1                               | 780,8                 |
| 1,9. ... | 740,0                                               | 739,3                                              | 742,1                                       | 740,3                                             | 740,4                               | 738,8                 |
| 2 .....  | »                                                   | »                                                  | »                                           | »                                                 | »                                   | »                     |
|          | C                                                   | C                                                  | D                                           | C                                                 | C                                   | A                     |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Alcool benzylique (sat.). | Alcool anisique (sat.). | Glycol éthylénique (M). | Glycol isobutylénique (M). | Pinacone (hydrate) (sat.). | Hydrate de terpène (sat.). |
|----------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,1..... | 756,6                     | 758,8                   | »                       | 762,9                      | 762,8                      | 764,6                      |
| 0,2..... | 812,6                     | 813,4                   | 823,9                   | 825,4                      | 826,3                      | »                          |
| 0,3..... | 848,1                     | 843,1                   | »                       | 876,2                      | 879,0                      | 921,4                      |
| 0,4..... | 861,8                     | 856,1                   | 917,4                   | 915,5                      | 920,1                      | 932,2                      |
| 0,5..... | 868,5                     | 861,8                   | »                       | 933,3                      | 951,0                      | 945,1                      |
| 0,6..... | 891,9                     | 864,6                   | 970,1                   | 941,3                      | 957,4                      | 944,0                      |
| 0,7..... | 873,3                     | 866,5                   | »                       | 941,9                      | 956,6                      | 942,1                      |
| 0,8..... | 872,9                     | 867,3                   | 985,4                   | 940,5                      | 953,1                      | »                          |
| 0,9..... | 871,3                     | 866,6                   | »                       | 936,3                      | 947,7                      | 932,8                      |
| 1 .....  | 868,2                     | 863,7                   | 976,9                   | 931,3                      | 941,2                      | »                          |
| 1,1..... | 863,4                     | 858,9                   | »                       | 924,1                      | 933,0                      | 920,5                      |
| 1,2..... | 857,5                     | 852,9                   | 950,9                   | 914,1                      | 924,2                      | »                          |
| 1,3..... | 850,0                     | 844,7                   | »                       | 902,2                      | 912,9                      | 902,8                      |
| 1,4..... | 841,1                     | 834,4                   | 910,0                   | 888,0                      | 899,8                      | »                          |
| 1,5..... | 831,0                     | 821,7                   | »                       | 870,3                      | 882,6                      | 880,8                      |
| 1,6..... | 818,1                     | 807,0                   | 854,2                   | 847,1                      | 855,1                      | »                          |
| 1,7..... | 803,3                     | 790,1                   | »                       | 817,2                      | 822,2                      | 822,2                      |
| 1,8..... | 778,7                     | 767,8                   | 781,8                   | 781,3                      | 783,4                      | »                          |
| 1,9..... | 739,6                     | 737,8                   | »                       | 739,4                      | 739,7                      | 739,7                      |
| 2 .....  | 691,6                     | 692,8                   | 693,1                   | 691,9                      | 691,6                      | »                          |
|          | E                         | E                       | D                       | C                          | A                          | A                          |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Glycérine (M). | Érythrite (M). | Mannite ( $\frac{1}{10}$ M). | Dulcite ( $\frac{1}{10}$ M). | Perséite ( $\frac{1}{10}$ M). | Quercite ( $\frac{1}{10}$ M). |
|----------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,1..... | 758,1          | 759,0          | 764,0                        | 762,1                        | 761,2                         | 765,0                         |
| 0,2..... | 821,1          | 820,2          | 825,8                        | 823,9                        | 823,8                         | 826,9                         |
| 0,3..... | 872,1          | 870,2          | 877,1                        | 875,0                        | 874,4                         | 877,7                         |
| 0,4..... | 912,7          | 909,7          | 918,6                        | 916,8                        | 916,0                         | 918,8                         |
| 0,5..... | 942,9          | 939,5          | 950,6                        | 949,3                        | 948,6                         | 951,1                         |
| 0,6..... | 963,3          | 959,6          | 973,6                        | 972,6                        | 971,6                         | 974,1                         |
| 0,7..... | 974,5          | 971,8          | 987,4                        | 986,9                        | 985,7                         | 988,3                         |
| 0,8..... | 979,4          | 977,7          | 994,0                        | 993,5                        | 992,3                         | 994,9                         |
| 0,9..... | 979,0          | 977,8          | 994,0                        | 993,8                        | 992,1                         | 995,1                         |
| 1 .....  | 973,5          | 972,9          | 988,1                        | 988,4                        | 987,2                         | 989,3                         |
| 1,1..... | 963,3          | 963,0          | 977,3                        | 977,7                        | 977,0                         | 978,5                         |
| 1,2..... | 948,6          | 948,6          | 961,9                        | 962,1                        | 961,6                         | 962,6                         |
| 1,3..... | 930,2          | 929,9          | 941,9                        | 942,1                        | 942,1                         | 942,6                         |
| 1,4..... | 907,6          | 907,1          | 917,9                        | 918,3                        | 917,9                         | »                             |
| 1,5..... | 881,3          | 880,5          | 889,7                        | 890,2                        | 889,8                         | 890,5                         |
| 1,6..... | 851,4          | 850,0          | 857,8                        | 858,3                        | 858,1                         | »                             |
| 1,7..... | 817,5          | 815,6          | 822,1                        | 823,0                        | 822,1                         | 822,8                         |
| 1,8..... | 779,4          | 777,4          | 782,3                        | 783,5                        | 782,5                         | »                             |
| 1,9..... | 737,1          | 735,0          | 738,7                        | 740,0                        | 739,3                         | 739,9                         |
| 2 .....  | 690,9          | 688,3          | 691,3                        | 692,6                        | 691,1                         | »                             |
|          | F              | B              | C                            | B                            | C                             | C                             |

TABLEAU III (suite).

|     | Inosite ( $\frac{1}{10}$ M.). | Xylose (M.). | Glucose (M.). | Galactose ( $\frac{1}{10}$ M.). | Saccharose (M.). | Lactose (sat.). |
|-----|-------------------------------|--------------|---------------|---------------------------------|------------------|-----------------|
| ... | »                             | 756,1        | 754,3         | 765,0                           | 751,5            | 758,7           |
| ... | 822,3                         | 817,3        | 814,2         | 826,4                           | 810,3            | 816,2           |
| ... | »                             | »            | »             | 877,1                           | 856,7            | 862,3           |
| ... | 919,0                         | 902,9        | 899,9         | 917,4                           | 892,0            | 897,6           |
| ... | »                             | »            | »             | 947,7                           | 917,2            | 922,5           |
| ... | 972,9                         | 948,3        | 947,2         | 968,5                           | 932,8            | 936,9           |
| ... | »                             | »            | »             | 980,3                           | 941,8            | 945,3           |
| ... | 993,2                         | 962,8        | 965,1         | 985,3                           | 945,5            | 948,0           |
| ... | »                             | »            | »             | 984,8                           | 944,9            | 946,8           |
| ... | 989,0                         | 959,6        | 961,6         | 980,3                           | 941,0            | 941,1           |
| ... | »                             | »            | »             | 970,9                           | 933,2            | 931,9           |
| ... | 963,1                         | 943,0        | 941,6         | 956,5                           | 922,5            | 919,5           |
| ... | »                             | »            | »             | 937,5                           | 908,0            | 902,6           |
| ... | 918,8                         | 907,0        | 904,1         | 913,6                           | 890,4            | 882,0           |
| ... | »                             | »            | »             | 886,2                           | 868,7            | 857,7           |
| ... | 859,0                         | 853,2        | 849,4         | 855,0                           | 842,2            | 829,4           |
| ... | »                             | »            | »             | 819,6                           | 811,5            | 797,6           |
| ... | 783,7                         | 781,7        | 777,9         | 780,4                           | 775,8            | 761,3           |
| ... | »                             | »            | »             | 737,2                           | 734,8            | 720,9           |
| ... | 692,0                         | »            | 690,5         | 689,9                           | 689,7            | 676,2           |
| ... | »                             | »            | »             | »                               | »                | 626,7           |
| ... | »                             | »            | »             | »                               | »                | 572,3           |
| ... | »                             | »            | »             | »                               | »                | 512,8           |
| ... | »                             | »            | »             | »                               | »                | 448,6           |
|     | E                             | E            | E             | C                               | E                | C               |

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE.

TABLEAU III (suite).

| V.       | Maltose ( $\frac{1}{10}$ M). | Raffinose ( $\frac{1}{10}$ M). | Dextrine ( $\frac{1}{10}$ M). | Phénol ( $\frac{1}{10}$ M). | Isobutylphénol (sat.). |
|----------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 0,1..... | 762,9                        | 763,4                          | 747,1                         | 745,7                       | 759,8                  |
| 0,2..... | 823,5                        | 824,3                          | 804,6                         | 797,1                       | 820,2                  |
| 0,3..... | »                            | 872,1                          | 850,3                         | 834,7                       | 861,8                  |
| 0,4..... | 905,8                        | 907,4                          | 883,4                         | 862,1                       | 872,3                  |
| 0,5..... | »                            | 930,2                          | 905,5                         | 882,3                       | 882,2                  |
| 0,6..... | 943,9                        | 942,6                          | 918,3                         | 896,0                       | 891,9                  |
| 0,7..... | »                            | 948,4                          | 926,9                         | 905,2                       | 894,7                  |
| 0,8..... | 954,5                        | 949,6                          | 930,6                         | 909,7                       | 906,3                  |
| 0,9..... | »                            | 947,4                          | »                             | 913,2                       | 908,9                  |
| 1.....   | 951,4                        | 942,0                          | 927,6                         | 913,9                       | 912,5                  |
| 1,1..... | »                            | 933,5                          | »                             | 912,8                       | 918,6                  |
| 1,2..... | 934,3                        | 921,6                          | 911,6                         | 910,1                       | 923,4                  |
| 1,3..... | »                            | 906,5                          | »                             | 904,5                       | 926,7                  |
| 1,4..... | 902,6                        | 888,2                          | 881,0                         | 895,6                       | 916,0                  |
| 1,5..... | »                            | 866,0                          | »                             | 881,3                       | 891,9                  |
| 1,6..... | 849,6                        | 840,5                          | 834,9                         | 857,1                       | 861,6                  |
| 1,7..... | »                            | 810,4                          | »                             | 823,8                       | 826,1                  |
| 1,8..... | 779,1                        | 775,1                          | 772,8                         | 785,2                       | 787,1                  |
| 1,9..... | »                            | 735,4                          | »                             | 742,0                       | 744,9                  |
| 2.....   | 690,0                        | 689,5                          | 691,8                         | 694,4                       | »                      |
|          | C                            | C                              | E                             | E                           | D                      |



TABLEAU III (suite).

| V.       | Naphtol $\beta$ (sat.). | Pyrocatechine ( $\frac{1}{10}$ M.). | Résorcine ( $\frac{1}{10}$ M.). | Hydroquinone ( $\frac{1}{10}$ M.). | Orcine (M.). | Dioxynaphtaline (sat.). |
|----------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------|-------------------------|
| 0,1..... | »                       | 724,4                               | 716,4                           | 731,2                              | 669,3        | »                       |
| 0,2..... | 783,3                   | 774,7                               | 765,0                           | 776,8                              | 715,3        | »                       |
| 0,3..... | »                       | 815,6                               | 805,7                           | 815,6                              | 753,5        | 711,3                   |
| 0,4..... | 844,4                   | 849,6                               | 840,0                           | 848,7                              | 785,3        | 749,2                   |
| 0,5..... | »                       | 877,1                               | 867,8                           | 875,9                              | 811,0        | 790,4                   |
| 0,6..... | 872,8                   | 898,0                               | 890,0                           | 898,1                              | 831,7        | 813,1                   |
| 0,7..... | »                       | 913,1                               | 907,2                           | 914,5                              | 849,4        | 833,0                   |
| 0,8..... | 888,3                   | 922,9                               | 919,2                           | 926,3                              | 862,4        | 845,3                   |
| 0,9..... | »                       | 928,8                               | 926,7                           | 933,8                              | 871,7        | 857,1                   |
| 1.....   | 899,3                   | 931,6                               | 931,2                           | 937,3                              | 876,9        | 861,6                   |
| 1,1..... | »                       | 931,0                               | 931,6                           | 937,1                              | 879,0        | 865,2                   |
| 1,2..... | 903,9                   | 926,7                               | 927,9                           | 932,8                              | 878,4        | 867,5                   |
| 1,3..... | »                       | 917,8                               | 919,4                           | 923,4                              | 874,7        | 865,6                   |
| 1,4..... | 899,3                   | 904,4                               | 905,6                           | 908,2                              | 867,6        | 861,1                   |
| 1,5..... | »                       | 884,2                               | 885,1                           | 886,3                              | 857,2        | 853,3                   |
| 1,6..... | 857,2                   | 856,5                               | 857,2                           | 857,4                              | 841,2        | 839,8                   |
| 1,7..... | »                       | 822,6                               | 824,5                           | 824,5                              | 817,0        | 819,0                   |
| 1,8..... | 783,0                   | 783,6                               | 783,6                           | 783,4                              | 782,3        | 786,1                   |
| 1,9..... | »                       | 740,1                               | 740,1                           | 739,8                              | 740,0        | 745,4                   |
| 2.....   | 690,8                   | 692,2                               | 692,6                           | 692,2                              | 692,4        | »                       |
|          | C                       | C                                   | C                               | C                                  | A            | D                       |

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE.

TABLEAU III (suite).

| V.       | Pyrogallol (M.). | Alcool coniférylique (sat.). | Saligénine (sat.). | Aldéhyde paraoxybenzoïque (sat.). | Aldéhyde protocatéchique (sat.). |
|----------|------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 0,1..... | 665,1            | 741,3                        | 726,3              | 761,7                             | »                                |
| 0,2..... | 711,5            | 786,8                        | 772,4              | 811,2                             | 770,0                            |
| 0,3..... | 755,8            | »                            | 806,9              | 841,5                             | 804,9                            |
| 0,4..... | 793,8            | 842,1                        | 831,6              | 863,3                             | 832,2                            |
| 0,5..... | 826,0            | »                            | 849,2              | 878,1                             | 851,8                            |
| 0,6..... | 852,0            | 867,8                        | 861,4              | 890,2                             | 867,7                            |
| 0,7..... | 872,5            | 872,1                        | 869,1              | 898,2                             | 878,3                            |
| 0,8..... | 887,6            | 878,1                        | 872,8              | 904,3                             | 885,8                            |
| 0,9..... | 897,7            | 880,6                        | 874,4              | 907,1                             | 890,4                            |
| 1.....   | 903,6            | 879,3                        | 874,1              | 908,3                             | 893,6                            |
| 1,1..... | 905,5            | 874,6                        | 871,9              | 906,1                             | 892,5                            |
| 1,2..... | 903,1            | 868,1                        | 867,3              | 901,1                             | 889,2                            |
| 1,3..... | 896,0            | »                            | 861,1              | 893,4                             | 881,7                            |
| 1,4..... | 884,1            | 851,0                        | 851,7              | 882,6                             | 873,5                            |
| 1,5..... | 867,0            | »                            | 840,8              | 866,9                             | 860,4                            |
| 1,6..... | 844,5            | 825,8                        | 825,4              | 846,3                             | 841,4                            |
| 1,7..... | 815,4            | »                            | 806,2              | 819,5                             | 819,3                            |
| 1,8..... | 780,0            | 781,3                        | 777,9              | 782,7                             | 784,6                            |
| 1,9..... | 738,7            | »                            | 737,8              | 739,5                             | 742,3                            |
| 2.....   | 691,8            | 693,5                        | 691,0              | 692,0                             | »                                |
|          | C                | E                            | C                  | C                                 | E                                |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Acide paraoxybenzoïque<br>(sat.). | Tyrosine (sat.). | Acide protocatéchique<br>(sat.). | Acide vanillique (sat.). | Acide gallique (sat.). | Orthocrésol (sat.). |
|----------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------|
| 0,1..... | 738,7                             | »                | 699,1                            | 737,7                    | »                      | 744,2               |
| 0,2..... | 789,9                             | 824,3            | 751,9                            | »                        | 727,4                  | 772,0               |
| 0,3..... | 825,7                             | »                | 790,7                            | 819,5                    | 767,6                  | 797,6               |
| 0,4..... | »                                 | 905,0            | 822,4                            | »                        | 802,4                  | 819,9               |
| 0,5..... | 875,7                             | »                | 849,5                            | 865,2                    | 832,0                  | 836,4               |
| 0,6..... | »                                 | 946,4            | 870,4                            | »                        | 857,4                  | 848,3               |
| 0,7..... | 908,6                             | »                | 889,0                            | 894,3                    | 878,5                  | 857,0               |
| 0,8..... | »                                 | 970,6            | 903,2                            | »                        | 895,7                  | 862,7               |
| 0,9..... | 928,2                             | »                | 913,2                            | 910,6                    | 907,9                  | 865,8               |
| 1.....   | »                                 | 974,2            | 921,0                            | »                        | 916,2                  | 866,6               |
| 1,1..... | 931,5                             | »                | 923,1                            | 912,1                    | 920,1                  | 865,8               |
| 1,2..... | »                                 | 957,9            | 921,5                            | »                        | 919,2                  | 865,3               |
| 1,3..... | 921,5                             | »                | 914,7                            | 904,1                    | 912,6                  | 862,0               |
| 1,4..... | 908,0                             | 918,2            | 902,9                            | »                        | 900,9                  | 856,0               |
| 1,5..... | 887,5                             | »                | 884,1                            | 878,4                    | 882,5                  | 849,0               |
| 1,6..... | »                                 | 858,9            | 857,7                            | 855,6                    | 856,0                  | 839,7               |
| 1,7....  | 825,0                             | »                | 824,5                            | »                        | 822,2                  | 819,2               |
| 1,8..... | »                                 | 783,4            | 786,5                            | 785,8                    | 783,2                  | 782,6               |
| 1,9..... | 741,6                             | »                | 742,4                            | »                        | 739,9                  | 739,6               |
| 2.....   | »                                 | 692,3            | 696,4                            | »                        | 692,0                  | 691,9               |
|          | E                                 | C                | E                                | E                        | C                      | C                   |

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE.

TABLEAU III (suite).

| V.       | Éther éthylique (sat.). | Anisol (sat.). | Phénétol (sat.). | Formiate d'éthyle (sat.). | Acétate d'éthyle (sat.). |
|----------|-------------------------|----------------|------------------|---------------------------|--------------------------|
| 0,1..... | 757,8                   | 761,7          | »                | 757,5                     | 763,8                    |
| 0,2..... | 822,3                   | »              | 824,1            | 821,0                     | 827,2                    |
| 0,3..... | 874,7                   | 874,6          | »                | 872,0                     | 879,7                    |
| 0,4..... | 918,0                   | 910,1          | 913,9            | 908,1                     | 921,4                    |
| 0,5..... | 933,1                   | »              | »                | 914,8                     | 924,9                    |
| 0,6..... | 930,0                   | 918,6          | 953,4            | 915,6                     | 923,1                    |
| 0,7..... | 925,7                   | »              | »                | 914,8                     | 920,9                    |
| 0,8..... | 919,5                   | 926,2          | 967,1            | 912,3                     | 916,7                    |
| 0,9..... | 906,9                   | »              | »                | 908,6                     | 911,9                    |
| 1.....   | »                       | 927,9          | 970,2            | 902,9                     | 904,8                    |
| 1,1....  | 877,3                   | »              | »                | 895,6                     | 896,0                    |
| 1,2..... | »                       | 919,6          | 950,8            | 886,1                     | 886,1                    |
| 1,3..... | 864,0                   | »              | »                | 875,0                     | 875,1                    |
| 1,4..... | »                       | 910,1          | 916,1            | 862,2                     | 862,9                    |
| 1,5..... | 831,7                   | 890,5          | »                | 847,2                     | 849,0                    |
| 1,6..... | »                       | 860,9          | 860,6            | 829,8                     | 834,0                    |
| 1,7..... | 798,5                   | »              | »                | 808,8                     | 815,9                    |
| 1,8..... | »                       | 787,8          | 786,5            | 780,4                     | 781,5                    |
| 1,9..... | 742,1                   | »              | »                | »                         | 739,1                    |
| 2.....   | »                       | »              | »                | »                         | 691,9                    |
|          | D                       | D              | E                | C                         | C                        |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Pipéronal (sat.). | Acétonitrile. | Propionitrile (sat.). | Capronitrile (sat.). | Aldéhyde acétique (M). | Aldéhyde propionique<br>(env. M). |
|----------|-------------------|---------------|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 0,1..... | 764,1             | 754,0         | 767,0                 | 761,0                | 759,9                  | 764,0                             |
| 0,2..... | 826,8             | »             | 830,1                 | »                    | 823,5                  | 827,4                             |
| 0,3..... | 872,8             | 873,0         | 881,0                 | 877,0                | 875,9                  | 879,1                             |
| 0,4..... | 883,3             | 916,0         | 921,5                 | 920,8                | 918,1                  | 919,1                             |
| 0,5..... | 892,9             | 940,9         | 924,8                 | 931,4                | 949,7                  | 928,7                             |
| 0,6..... | 892,0             | 946,6         | 926,7                 | 932,6                | 970,6                  | 930,3                             |
| 0,7..... | »                 | »             | »                     | 931,4                | 978,0                  | 928,5                             |
| 0,8..... | 895,0             | 946,3         | 922,7                 | 927,9                | 977,2                  | 922,9                             |
| 0,9..... | »                 | »             | »                     | 925,5                | 971,2                  | 916,5                             |
| 1 .....  | 891,1             | 933,8         | 908,2                 | 915,3                | 960,8                  | 908,9                             |
| 1,1..... | »                 | »             | »                     | 911,1                | 948,0                  | 899,2                             |
| 1,2..... | 878,6             | 909,6         | 884,1                 | 900,7                | 933,0                  | 888,9                             |
| 1,3..... | »                 | »             | »                     | 893,6                | 916,7                  | 876,6                             |
| 1,4..... | 857,7             | 875,6         | 851,0                 | 885,7                | 898,9                  | 862,8                             |
| 1,5..... | 845,6             | »             | »                     | 873,2                | 876,5                  | 846,3                             |
| 1,6..... | 830,2             | 831,6         | 810,7                 | 853,8                | 851,8                  | 824,5                             |
| 1,7..... | 817,3             | »             | »                     | »                    | 817,5                  | 793,8                             |
| 1,8..... | 781,4             | 775,2         | 764,6                 | 787,1                | 779,9                  | 759,0                             |
| 1,9..... | 739,5             | »             | 736,0                 | »                    | 740,8                  | 729,6                             |
| 2 .....  | 692,2             | 692,4         | »                     | »                    | »                      | »                                 |
|          | A                 | D             | D                     | D                    | F                      | C                                 |

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILLA

TABLEAU III (suite).

| V.        | Aldéhyde isobutylique (sat.). | Aldéhyde valérique (sat.). | Oënanthol (sat.). | Furfurof (sat.). |
|-----------|-------------------------------|----------------------------|-------------------|------------------|
| 0,1.....  | 764,9                         | 765,7                      | »                 | 764,4            |
| 0,2.....  | 827,6                         | 827,6                      | 828,5             | 825,5            |
| 0,3.....  | 879,2                         | 878,7                      | »                 | 867,5            |
| 0,4.....  | 917,0                         | 919,6                      | 922,5             | 879,4            |
| 0,5.....  | 920,6                         | 931,0                      | 931,3             | 885,0            |
| 0,6.....  | 921,3                         | 930,7                      | 933,4             | 888,8            |
| 0,7.....  | 920,3                         | 929,9                      | »                 | 890,8            |
| 0,8.....  | 917,4                         | 928,2                      | 931,3             | 889,3            |
| 0,9.....  | 911,8                         | 921,9                      | »                 | 886,0            |
| 1 ..... 1 | 904,7                         | 914,6                      | 927,5             | 879,6            |
| 1,1.....  | 897,8                         | 906,9                      | »                 | 871,0            |
| 1,2.....  | 886,7                         | 895,6                      | 915,1             | 859,8            |
| 1,3.....  | 876,1                         | 883,2                      | »                 | 846,0            |
| 1,4.....  | 863,5                         | 871,3                      | 901,3             | 827,9            |
| 1,5.....  | 846,4                         | 856,7                      | »                 | 807,7            |
| 1,6.....  | 828,6                         | 841,1                      | 858,5             | 785,5            |
| 1,7.....  | 795,0                         | 815,3                      | »                 | 770,6            |
| 1,8.....  | 757,4                         | 776,4                      | 784,5             | »                |
| 1,9.....  | 730,9                         | 736,9                      | »                 | »                |
| 2 ..... 2 | »                             | 689,5                      | »                 | »                |
|           | C                             | C                          | B                 | C                |

TABLEAU III (suite).

| V.        | Acétal (sat.). | Acétone (M). | Butyrone (sat.). | Acétylacétone (sat.). | Diéthylcétone (sat.). | Pinacoline (sat.). |
|-----------|----------------|--------------|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| 0,1.....  | 761,7          | 760,9        | 766,7            | 765,4                 | »                     | 760,8              |
| 0,2.....  | 825,3          | 824,5        | 828,6            | 826,2                 | »                     | »                  |
| 0,3.....  | 877,6          | 877,7        | 880,5            | 878,4                 | 876,5                 | 876,8              |
| 0,4.....  | 918,6          | 919,9        | 922,1            | 900,4                 | 911,3                 | 919,8              |
| 0,5.....  | 940,5          | 949,8        | 928,7            | 905,7                 | 912,7                 | 924,3              |
| 0,6.....  | 942,0          | 963,3        | 927,7            | 907,4                 | 910,6                 | 922,9              |
| 0,7.....  | 940,1          | 966,3        | 925,2            | 906,7                 | 907,3                 | 919,8              |
| 0,8.....  | 934,5          | 963,8        | 920,9            | 904,5                 | 900,7                 | 915,1              |
| 0,9.....  | 927,6          | 958,1        | 914,6            | 900,2                 | 893,6                 | 908,7              |
| 1 ..... 1 | 918,8          | 948,1        | 906,0            | 893,8                 | 884,1                 | 900,2              |
| 1,1.....  | 908,0          | 936,0        | 898,1            | 885,5                 | 872,3                 | 890,5              |
| 1,2.....  | 895,4          | 921,4        | 888,9            | 873,8                 | 859,3                 | 879,4              |
| 1,3.....  | 882,2          | 905,1        | 877,1            | 858,5                 | 844,3                 | 867,5              |
| 1,4.....  | 867,5          | 886,0        | 862,2            | 842,6                 | 828,2                 | 855,0              |
| 1,5.....  | 851,3          | 864,8        | 847,9            | 823,9                 | 811,0                 | 841,5              |
| 1,6.....  | 832,5          | 841,1        | 832,7            | 803,6                 | 792,0                 | 825,9              |
| 1,7.....  | 810,0          | 813,2        | 815,7            | 780,2                 | 771,2                 | 807,4              |
| 1,8.....  | 779,6          | 779,1        | 782,9            | 754,9                 | 750,4                 | 786,6              |
| 1,9.....  | 739,2          | 738,5        | 739,7            | 726,0                 | 728,6                 | 744,7              |
| 2 ..... 2 | 692,8          | 692,6        | »                | »                     | 695,2                 | »                  |
|           | C              | B            | C                | C                     | D                     | D                  |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Méthyléthylcétone (M). | Bromure d'éthyle (sat.). | Chloral butyénique hydraté (sat.). | Chloroforme (sat.). | Acide acétique. | Acide monochloracétique (M). |
|----------|------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------|
| 0,1..... | 762,4                  | »                        | 765,0                              | »                   | 765,7           | 761,7                        |
| 0,2..... | 825,9                  | »                        | 824,3                              | »                   | 827,8           | 818,6                        |
| 0,3..... | 880,9                  | 867,1                    | 862,5                              | »                   | 877,9           | 860,7                        |
| 0,4..... | 919,4                  | 895,9                    | 878,1                              | 922,1               | 916,3           | 891,9                        |
| 0,5..... | 925,2                  | 915,4                    | 889,2                              | »                   | 943,2           | 912,3                        |
| 0,6..... | 925,4                  | 927,0                    | 897,7                              | 947,5               | 960,2           | 926,2                        |
| 0,7..... | 923,6                  | »                        | 905,3                              | »                   | 969,2           | 935,6                        |
| 0,8..... | 917,6                  | 937,9                    | 909,5                              | 951,8               | 973,0           | 941,5                        |
| 0,9..... | 910,2                  | »                        | 914,4                              | »                   | 972,4           | 944,0                        |
| 1 .....  | 898,1                  | 941,8                    | 914,5                              | 953,2               | 968,0           | 943,1                        |
| 1,1..... | 885,5                  | »                        | 911,8                              | »                   | 959,9           | 939,5                        |
| 1,2..... | 871,6                  | 934,8                    | 910,7                              | 947,0               | 948,4           | 932,3                        |
| 1,3..... | 855,7                  | »                        | 909,0                              | »                   | 932,4           | 921,4                        |
| 1,4..... | 840,5                  | 913,8                    | 899,1                              | 916,0               | 911,9           | 906,2                        |
| 1,5..... | 820,3                  | »                        | 885,3                              | »                   | 886,7           | 886,1                        |
| 1,6..... | 799,6                  | 858,5                    | 859,1                              | 857,9               | 857,1           | »                            |
| 1,7..... | 778,4                  | »                        | 824,5                              | »                   | 822,7           | »                            |
| 1,8..... | 755,1                  | 785,1                    | 785,2                              | 783,2               | 784,3           | »                            |
| 1,9..... | 729,9                  | »                        | »                                  | »                   | 741,6           | »                            |
| 2 .....  | 695,3                  | »                        | »                                  | »                   | »               | »                            |
|          | C                      | E                        | C                                  | C                   | C               | B                            |



TABLEAU III (suite).

|      | Acide propionique<br>(env. M). | Acide butyrique normal<br>(sat.). | Acide isovalérique<br>(sat.). | Acide caproïque normal<br>(sat.). | Acide crotonique (sat.). | Acide lactique (env. M). |
|------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| .... | »                              | 764,3                             | »                             | »                                 | 760,8                    | 762,9                    |
| .... | 827,6                          | 825,5                             | »                             | 824,5                             | 823,3                    | 824,8                    |
| .... | 877,8                          | 866,8                             | »                             | 872,9                             | 871,0                    | 873,8                    |
| .... | 914,3                          | 886,8                             | 893,4                         | 889,7                             | 899,8                    | 910,9                    |
| .... | 935,3                          | 895,7                             | 902,6                         | 900,8                             | 914,5                    | 924,9                    |
| .... | 944,3                          | 900,2                             | 905,3                         | 904,1                             | 921,7                    | 930,9                    |
| .... | 947,4                          | 900,9                             | 905,4                         | »                                 | »                        | 931,7                    |
| .... | 946,8                          | 900,0                             | 905,1                         | 902,9                             | 924,1                    | 929,3                    |
| .... | 944,1                          | 898,3                             | 903,0                         | »                                 | »                        | 924,3                    |
| .... | 939,5                          | 895,2                             | 900,2                         | 898,1                             | 917,6                    | 918,3                    |
| .... | 932,9                          | 890,5                             | 895,9                         | »                                 | »                        | 910,0                    |
| .... | 924,1                          | 884,2                             | 890,3                         | 890,9                             | 903,9                    | 900,2                    |
| .... | 913,5                          | 876,6                             | 883,5                         | »                                 | »                        | 889,0                    |
| .... | 899,4                          | 867,0                             | 873,2                         | 877,2                             | 884,9                    | 875,8                    |
| .... | 880,0                          | 855,7                             | 865,1                         | 868,0                             | 870,9                    | 860,7                    |
| .... | 853,9                          | 840,7                             | 851,7                         | 855,5                             | 852,4                    | 842,3                    |
| .... | 821,6                          | 817,9                             | 821,9                         | »                                 | »                        | 818,8                    |
| .... | 783,7                          | 782,6                             | 783,4                         | 786,5                             | 785,6                    | 784,1                    |
| .... | 741,4                          | 740,8                             | 740,3                         | »                                 | »                        | 743,4                    |
| .... | »                              | »                                 | 692,9                         | »                                 | »                        | »                        |
|      | C                              | C                                 | C                             | E                                 | E                        | C                        |

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILI

TABLEAU III (suite).

| V.       | Acide oxybutyrique $\alpha$<br>(sat.). | Acide glycérique (M). | Acide oxalique ( $\frac{1}{15}$ M) | Acide malonique (M). |
|----------|----------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|
| 0,1..... | 760,1                                  | 763,4                 | 763,1                              | 763,3                |
| 0,2..... | 821,1                                  | 825,0                 | 825,1                              | 823,2                |
| 0,3..... | 862,8                                  | 874,8                 | 875,2                              | 871,0                |
| 0,4..... | 886,7                                  | 913,1                 | 915,0                              | 907,8                |
| 0,5..... | 898,0                                  | 941,0                 | 946,7                              | 934,1                |
| 0,6..... | 901,4                                  | 958,4                 | 970,4                              | 952,2                |
| 0,7..... | »                                      | 967,2                 | 987,5                              | 964,8                |
| 0,8..... | 899,0                                  | 970,0                 | 996,7                              | 971,8                |
| 0,9..... | »                                      | 968,1                 | 998,3                              | 974,2                |
| 1.....   | 888,8                                  | 962,7                 | 992,8                              | 971,8                |
| 1,1..... | »                                      | 953,5                 | 981,3                              | 964,8                |
| 1,2..... | 873,4                                  | 940,8                 | 965,4                              | 953,4                |
| 1,3..... | »                                      | 924,4                 | 945,2                              | 937,3                |
| 1,4..... | 851,7                                  | 904,4                 | 920,6                              | 916,1                |
| 1,5..... | »                                      | 880,5                 | 892,1                              | 890,4                |
| 1,6..... | 824,2                                  | 852,2                 | 860,3                              | 860,1                |
| 1,7..... | 806,7                                  | 819,5                 | 825,4                              | 825,8                |
| 1,8..... | 784,7                                  | 781,8                 | »                                  | 787,7                |
| 1,9..... | »                                      | »                     | »                                  | »                    |
| 2.....   | »                                      | »                     | »                                  | »                    |
|          | D                                      | C                     | C                                  | C                    |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Acide fumarique (sat.). | Acide malique (M). | Acide tartrique (M). | Acide citrique ( $\frac{1}{10}$ M). | Taurine (M). | Glycocolle (M). |
|----------|-------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------|-----------------|
| 0,1..... | »                       | 760,3              | 754,8                | 762,5                               | »            | 744,0           |
| 0,2..... | 822,6                   | 820,7              | 816,7                | 826,2                               | »            | 817,7           |
| 0,3..... | 870,8                   | 868,2              | 864,8                | 877,4                               | 832,7        | 873,4           |
| 0,4..... | 905,4                   | 904,0              | 900,8                | 917,1                               | 892,4        | 916,6           |
| 0,5..... | 927,6                   | 930,4              | 927,4                | 946,1                               | 930,6        | 950,5           |
| 0,6..... | 943,3                   | 948,7              | 947,0                | 965,2                               | 959,1        | 974,9           |
| 0,7..... | 957,5                   | 960,7              | 961,5                | 977,1                               | 978,2        | 990,7           |
| 0,8..... | 972,4                   | 967,7              | 970,4                | 982,7                               | 989,4        | 998,0           |
| 0,9..... | 978,0                   | 969,7              | 974,7                | 983,3                               | 991,9        | 998,5           |
| 1.....   | 977,8                   | 966,8              | 973,5                | 979,3                               | 987,1        | 991,8           |
| 1,1..... | 973,1                   | 959,6              | 967,0                | 970,7                               | 976,5        | 979,7           |
| 1,2..... | 963,8                   | 947,9              | 954,7                | 957,6                               | 960,6        | 962,8           |
| 1,3..... | 945,6                   | 931,8              | 937,5                | 939,7                               | 940,4        | 920,4           |
| 1,4..... | »                       | 911,2              | 915,7                | 917,1                               | 915,6        | 917,3           |
| 1,5..... | »                       | 885,9              | 889,3                | 890,5                               | 887,1        | 888,5           |
| 1,6..... | »                       | 856,3              | 858,9                | 859,0                               | 854,6        | 856,1           |
| 1,7..... | »                       | 822,5              | 824,5                | 823,4                               | 818,0        | 819,6           |
| 1,8..... | »                       | 785,2              | 786,3                | 783,8                               | 777,6        | 779,0           |
| 1,9..... | »                       | »                  | »                    | 740,2                               | 733,4        | 734,1           |
| 2.....   | »                       | »                  | »                    | »                                   | 683,2        | 668,6           |
|          | D                       | C                  | C                    | C                                   | E            | A               |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Sarcosine (M). | Alanine (M). | Leucine (sat.). | Asparagine (sat.). | Acide benzoïque ( $\frac{1}{10}$ M). | Acide paratoluylique (sat.). |
|----------|----------------|--------------|-----------------|--------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 0,1..... | 752,3          | 750,8        | »               | 749,9              | 762,4                                | »                            |
| 0,2..... | 821,0          | 819,6        | 819,8           | 822,4              | 822,7                                | 828,0                        |
| 0,3..... | 875,2          | 873,9        | »               | 875,8              | 866,9                                | »                            |
| 0,4..... | 917,9          | 916,3        | 902,8           | 918,1              | 895,9                                | 909,9                        |
| 0,5..... | 950,8          | 948,9        | »               | 950,5              | 916,6                                | »                            |
| 0,6..... | 973,0          | 994,9        | 946,3           | 973,2              | 931,5                                | 946,3                        |
| 0,7..... | 986,7          | 986,6        | »               | 987,9              | 941,0                                | »                            |
| 0,8..... | 992,8          | 993,4        | 964,9           | 994,6              | 947,7                                | 961,1                        |
| 0,9..... | 991,9          | 993,4        | »               | 995,4              | 947,9                                | »                            |
| 1.....   | 984,9          | 987,3        | 964,9           | 989,8              | 946,8                                | 968,2                        |
| 1,1..... | 972,6          | 975,9        | »               | 978,6              | 942,7                                | »                            |
| 1,2..... | 956,0          | 960,1        | 946,4           | 962,4              | 935,2                                | 959,6                        |
| 1,3..... | 935,2          | 940,0        | »               | 941,9              | 926,5                                | »                            |
| 1,4..... | 910,7          | 915,0        | 911,5           | 917,3              | 911,7                                | 921,1                        |
| 1,5..... | 881,9          | 887,2        | »               | 888,7              | 886,8                                | »                            |
| 1,6..... | 850,0          | 858,2        | 855,6           | 856,1              | 858,5                                | 862,0                        |
| 1,7..... | 814,3          | 818,6        | 820,6           | 819,6              | 823,5                                | »                            |
| 1,8..... | 774,5          | 778,4        | 781,3           | 779,0              | 783,8                                | 785,9                        |
| 1,9..... | 730,4          | 734,2        | »               | 734,7              | 740,4                                | »                            |
| 2.....   | 682,6          | 685,7        | 691,0           | 686,6              | 692,6                                | 694,4                        |
|          | C              | C            | C               | A                  | A                                    | C                            |

## GOUY.

TABLEAU III (suite).

| Acide orthophtalique<br>( $\frac{1}{10}$ M). | Acide pyromucique (sat.). | Valérolactone (100s). | Formamide (M). | Acétamide (M). | Propionamide (sat.). |
|----------------------------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------------|
| ... 755,9                                    | 758,2                     | 757,2                 | 765,8          | 759,0          | 761,7                |
| ... 820,3                                    | 809,7                     | 822,4                 | 826,4          | 822,1          | 823,7                |
| ... 862,8                                    | 845,2                     | 874,5                 | »              | 873,3          | 871,4                |
| ... 892,9                                    | 871,1                     | 895,9                 | 919,0          | 913,6          | 903,8                |
| ... 916,4                                    | 891,0                     | 901,2                 | »              | 943,0          | 921,6                |
| ... 933,9                                    | 906,1                     | 902,2                 | 971,8          | 962,2          | 929,6                |
| ... 947,7                                    | 917,1                     | 900,7                 | »              | 973,4          | 932,3                |
| ... 957,0                                    | 922,7                     | 896,4                 | 990,6          | 978,0          | 931,3                |
| ... 962,0                                    | 924,8                     | 889,2                 | »              | 977,5          | 927,3                |
| ... 964,6                                    | 923,4                     | 878,8                 | 984,5          | 972,6          | 920,2                |
| ... 961,7                                    | 919,0                     | 866,4                 | »              | 962,9          | 909,5                |
| ... 954,4                                    | 912,7                     | 851,5                 | 958,2          | 949,3          | 896,4                |
| ... 939,7                                    | 900,0                     | 835,8                 | »              | 931,4          | 880,4                |
| ... 918,1                                    | 888,9                     | 817,8                 | 914,7          | 909,6          | 861,0                |
| ... 890,9                                    | 873,4                     | 798,3                 | »              | 883,5          | 838,4                |
| ... 859,0                                    | 851,5                     | 776,2                 | 855,3          | 853,7          | 813,2                |
| ... 823,1                                    | 821,4                     | 752,9                 | »              | 819,8          | 785,2                |
| ... 783,6                                    | 784,3                     | 728,1                 | 780,6          | 782,2          | 753,8                |
| ... 739,2                                    | »                         | 701,2                 | »              | 739,8          | 719,5                |
| ... 690,6                                    | »                         | 672,8                 | 689,3          | 693,1          | 681,8                |
| B                                            | C                         | E                     | C              | F              | G                    |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Butyramide normal<br>(sat.) | Acétanilide (sat.) | Urée (M). | Uréthane (M). | Méthylurée. | Acide parabanique<br>(M). |
|----------|-----------------------------|--------------------|-----------|---------------|-------------|---------------------------|
| 0,1..... | 758,2                       | »                  | 746,1     | 759,9         | 750,4       | 743,6                     |
| 0,2..... | 820,6                       | 819,7              | 806,6     | 822,9         | 805,5       | 807,0                     |
| 0,3..... | 868,7                       | »                  | 855,7     | 873,8         | 850,5       | »                         |
| 0,4..... | 895,1                       | 886,5              | 896,4     | 908,6         | 886,2       | 889,2                     |
| 0,5..... | 909,1                       | »                  | 929,4     | 925,1         | 913,9       | »                         |
| 0,6..... | 916,3                       | 908,4              | 954,4     | 931,0         | 934,3       | 942,3                     |
| 0,7..... | 919,4                       | »                  | 971,9     | 933,2         | 948,0       | »                         |
| 0,8..... | 918,9                       | 914,8              | 981,3     | 932,9         | 955,1       | 969,2                     |
| 0,9..... | 914,1                       | »                  | 983,7     | 930,0         | 956,0       | 973,8                     |
| 1.....   | 906,8                       | 912,1              | 980,0     | 924,6         | 952,5       | 974,3                     |
| 1,1..... | 896,7                       | »                  | 970,6     | 916,8         | 944,2       | 970,5                     |
| 1,2..... | 884,8                       | 899,3              | 955,4     | 906,5         | 931,4       | 962,0                     |
| 1,3..... | 870,2                       | »                  | 937,1     | 894,3         | 913,9       | 943,3                     |
| 1,4..... | 852,8                       | 876,3              | 913,6     | 880,0         | 891,7       | 918,3                     |
| 1,5..... | 833,2                       | »                  | 885,9     | 863,5         | 865,6       | 893,5                     |
| 1,6..... | 811,1                       | 844,1              | 854,4     | 843,8         | 836,3       | »                         |
| 1,7..... | 786,5                       | »                  | 818,6     | 818,0         | 801,3       | »                         |
| 1,8..... | 759,1                       | 783,0              | 779,3     | 783,0         | 763,4       | »                         |
| 1,9..... | 728,6                       | »                  | 735,9     | 742,0         | 722,0       | »                         |
| 2.....   | 689,7                       | 692,6              | 688,4     | 694,7         | 678,9       | »                         |
|          | E                           | C                  | C         | E             | D           | E                         |

TABLEAU III (suite).

| V.       | Hypoxanthine (sat.). | Biuret (sat.). | Amygdaline ( $\frac{1}{10}$ M). | Salicine ( $\frac{1}{10}$ M). |
|----------|----------------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 0,1..... | »                    | »              | 759,7                           | 756,0                         |
| 0,2..... | »                    | 797,8          | 814,8                           | 809,1                         |
| 0,3..... | 865,1                | 839,8          | 851,7                           | 848,5                         |
| 0,4..... | 897,0                | 870,6          | 876,8                           | 876,2                         |
| 0,5..... | 916,6                | 889,2          | 893,4                           | 893,4                         |
| 0,6..... | 932,6                | 904,0          | 902,9                           | 902,6                         |
| 0,7..... | 940,5                | 916,8          | 906,0                           | 908,0                         |
| 0,8..... | 946,8                | 926,9          | 906,2                           | 911,0                         |
| 0,9..... | 951,3                | 935,8          | 901,3                           | 911,7                         |
| 1.....   | 949,9                | 941,0          | 894,6                           | 910,2                         |
| 1,1..... | 946,3                | 943,3          | 886,1                           | 905,0                         |
| 1,2..... | 938,2                | 939,0          | 875,5                           | 897,1                         |
| 1,3..... | 927,6                | 927,9          | 862,4                           | 886,5                         |
| 1,4..... | 910,2                | 910,2          | 847,5                           | 872,0                         |
| 1,5..... | 886,9                | 885,7          | 829,4                           | 854,7                         |
| 1,6..... | 857,8                | 855,7          | 808,7                           | 832,9                         |
| 1,7..... | 823,5                | 821,1          | 784,6                           | 806,7                         |
| 1,8..... | 784,6                | 782,2          | 756,3                           | 774,8                         |
| 1,9..... | 741,2                | 738,4          | 723,5                           | 736,0                         |
| 2.....   | 694,4                | 691,0          | 684,9                           | 690,3                         |
|          | E                    | C              | E                               | C                             |

TABLEAU IV.

 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{2}$  M)

| V.      | A.     | B.     | C.     | D.     | E.     | F.     |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,1.... | 764,7  | 763,9  | 765,9  | 762,5  | 761,9  | 760,9  |
| 0,2.... | 827,6  | 826,7  | 829,0  | 825,8  | 824,9  | 824,5  |
| 0,3.... | 879,6  | 879,1  | 881,0  | 878,4  | 877,8  | 877,4  |
| 0,4.... | 922,1  | 922,0  | 923,5  | 921,7  | 920,6  | 920,3  |
| 0,5.... | 955,6  | 955,4  | 956,8  | 955,3  | 954,2  | 954,4  |
| 0,6.... | 979,5  | 979,3  | 980,5  | 979,4  | 978,5  | 978,9  |
| 0,7.... | 994,2  | 993,5  | 994,9  | 994,5  | 993,9  | 994,2  |
| 0,8.... | 1000,9 | 1000,5 | 1001,1 | 1001,0 | 1000,9 | 1001,1 |
| 0,9.... | 1000,4 | 1000,8 | 1000,7 | 1000,8 | 1000,9 | 1000,8 |
| 1.....  | 994,2  | 994,5  | 993,7  | 994,5  | 994,7  | 994,7  |
| 1,1.... | 982,6  | 982,7  | 981,9  | 982,7  | 983,1  | 983,0  |
| 1,2.... | 965,8  | 966,5  | 965,6  | 966,5  | 966,7  | 966,8  |
| 1,3.... | 945,2  | 945,8  | 944,8  | 946,1  | 946,1  | 946,3  |
| 1,4.... | 920,9  | 921,3  | 920,1  | 921,7  | 921,5  | 921,7  |
| 1,5.... | 892,2  | 893,0  | 891,8  | 893,4  | 893,2  | 893,6  |
| 1,6.... | 860,2  | 861,0  | 859,7  | 861,4  | 861,1  | 861,7  |
| 1,7.... | 824,5  | 835,2  | 823,6  | 825,6  | 825,5  | 826,0  |
| 1,8.... | 784,2  | 785,4  | 783,9  | 786,1  | 785,5  | 786,3  |
| 1,9.... | 740,6  | 742,0  | 740,0  | 742,6  | 741,6  | 742,9  |
| 2.....  | 692,6  | 693,7  | 691,9  | 694,6  | 693,6  | 695,7  |
| 2,1.... | »      | »      | 639,5  | 642,7  | 641,1  | »      |
| 2,2.... | »      | »      | 582,0  | 586,4  | 583,7  | »      |
| 2,3.... | »      | »      | 519,8  | 525,2  | 521,6  | »      |
| 2,4.... | »      | »      | 452,8  | 459,8  | 454,7  | »      |



**PRÉPARATION DES CHLORURES ANHYDRES DES MÉTAUX RARES;**

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

La préparation à l'état pur des chlorures anhydres des métaux rares n'est pas sans présenter quelques difficultés. L'historique des travaux accomplis par les chimistes dans cette direction permettra de s'en rendre compte.

Les chlorures métalliques, sauf pour les métaux précieux, s'obtiennent facilement quand on fait agir le chlore, et quelquefois l'acide chlorhydrique, sur le métal. Berzélius <sup>(1)</sup>, puis plus tard Kruss et Nilson <sup>(2)</sup> ont ainsi préparé le chlorure de thorium; Mosander <sup>(3)</sup>, Hillebrand et Norton <sup>(4)</sup> ont suivi la même méthode pour obtenir le chlorure de cérium. La difficulté de préparer ces métaux et surtout de les obtenir à l'état pur fait de cette réaction un mode de formation, mais non une méthode pratique de préparation; d'ailleurs, ces métaux n'ont été préparés eux-mêmes jusqu'ici qu'à partir de leurs sels halogénés anhydres, simples ou combinés aux chlorures alcalins.

Chydénius <sup>(5)</sup>, puis plus récemment MM. Mathews <sup>(6)</sup> et Baskerville <sup>(7)</sup> ont appliqué la méthode universelle d'OErstedt <sup>(8)</sup> pour préparer le chlorure de thorium. Cette méthode classique, qui consiste à faire passer un

---

<sup>(1)</sup> BERZÉLIUS, *Annal. de Poggend.*, t. XVI, 1829, p. 385.

<sup>(2)</sup> KRUSS et NILSON, *Berichte*, 1887, p. 1665.

<sup>(3)</sup> MOSANDER, *Annal. de Poggend.*, t. LVI, 1842, p. 503.

<sup>(4)</sup> HILLEBRAND et NORTON, *Annal. de Poggend.*, t. CLV, 1875, p. 633.

<sup>(5)</sup> CHYDÉNIUS, *Annal. de Poggend.*, t. CXIX, 1861, p. 43.

<sup>(6)</sup> MATTHEWS, *Journ. Ann. Chem. Society*, t. XX, 1898, p. 815 et 839.

<sup>(7)</sup> BASKERVILLE, *Journ. Ann. Chem. Society*, 1904, t. XXVI, p. 922.

<sup>(8)</sup> OERSTEDT, *Overs. D. Vid. Selsk. Forh.*, t. XXV, 1824.

courant de chlore sur un mélange intime d'oxyde et de charbon, n'est applicable qu'aux métaux donnant un chlorure volatil, c'est-à-dire au thorium. Il est, en effet, nécessaire d'employer un excès de charbon qui reste mêlé au chlorure non volatil, et la séparation n'est possible qu'en passant par l'intermédiaire de dissolvants susceptibles de se combiner, dans la plupart des cas, avec le chlorure lui-même. En fait, cette méthode n'a pas été appliquée aux autres éléments rares. Voici comment procède Baskerville, qui, le dernier, s'est occupé de la question : le mélange intime de thorine et de charbon de sucre, contenu dans une nacelle de charbon, est fortement chauffé dans un tube de quartz qu'on protège contre l'action des substances du fourneau, en le plaçant dans un tube à porcelaine. Le courant de chlore est amené jusqu'à la nacelle par un tube de quartz plus petit. Le chlorure se volatilise lentement et vient se déposer sur la surface interne du tube de quartz.

A ce procédé se rattache, en théorie du moins, l'action du chlore ou du gaz chlorhydrique sur les carbures ou les fontes métalliques. On effectue d'abord la réduction de l'oxyde, puis la chloruration de la fonte obtenue. M. Moissan <sup>(1)</sup> a montré par de nombreux exemples la transformation des carbures en chlorures anhydres. En ce qui concerne les terres rares, M. Pettersonn <sup>(2)</sup> a indiqué la formation de chlorures d'yttrium et de lanthane à partir de leurs carbures. M. Moissan <sup>(3)</sup>, soit seul, soit en collaboration avec M. Étard <sup>(4)</sup>, a montré la même formation avec les carbures de thorium, cérium, praséodyme, néodyme, samarium. M. Pettersonn s'était proposé de pré-

(1) MOISSAN, *Le Four électrique*. Paris, 1897.

(2) PETTERSONN, *Berichte*, t. XXVIII, 1895, p. 2419.

(3) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 357; t. CXXXI, 1900, p. 595 et 924.

(4) MOISSAN et ÉTARD, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 573.

parer ainsi les chlorures d'yttrium et de lanthane et, par suite, de les séparer du graphite qui les accompagne par une distillation à haute température dans un tube en platine iridié. M. Pettersson n'a pas publié les résultats de ces essais annoncés en 1895 à la fin de son Mémoire sur les carbures. Il apparaît, d'ailleurs, *a priori*, que la volatilité de ces chlorures est beaucoup trop faible, au moins pour la plupart d'entre eux, pour que la méthode précédente soit pratique. MM. Moissan et Martinsen <sup>(1)</sup> ont utilisé précisément la volatilité du chlorure de thorium pour le préparer par l'action du chlore sur le carbure fortement chauffé.

Dans la méthode d'Ørstedt, on peut remplacer le carbone élément réducteur par un composé volatil et réducteur comme l'oxyde de carbone, ou bien les deux éléments, réducteur et chlorurant, par un seul corps comme le tétrachlorure de carbone. Didier <sup>(2)</sup>, MM. Duboin <sup>(3)</sup>, Matignon et Delépine <sup>(4)</sup> ont ainsi préparé respectivement les chlorures de cérium, yttrium et thorium avec l'oxyde de carbone, et MM. L. Meyer <sup>(5)</sup>, Matignon et Delépine <sup>(4)</sup> ont utilisé le tétrachlorure pour arriver aux chlorures de cérium et de thorium. Dans ce dernier cas, le chlorure de thorium était souillé par un oxychlorure.

La déshydratation du chlorure de magnésium soit dans un courant de gaz chlorhydrique, soit par l'intermédiaire du chlorure d'ammonium, devait être étendue aux chlorures des terres rares. Marignac <sup>(6)</sup>, le premier, a essayé

---

<sup>(1)</sup> MOISSAN et MARTINSEN, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1510.

<sup>(2)</sup> DIDIER, *Annales de l'École Normale*, 3<sup>e</sup> série, t. IV, 1887, p. 65.

<sup>(3)</sup> DUBOIN, *Annales de l'École Normale*, 3<sup>e</sup> série, t. V, 1888, p. 416.

<sup>(4)</sup> MATIGNON et DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 37.

<sup>(5)</sup> MEYER, *Berichte*, t. XX, 1887, p. 681.

<sup>(6)</sup> MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVIII, 1853, p. 148.

d'en faire l'application au didyme, en fondant le chlorure hydraté dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux ou bien dans un creuset de platine après l'avoir mêlé avec un excès de sel ammoniac bien pur. Mais Marignac ajoute « qu'il n'a jamais pu réussir à préparer un chlorure anhydre soluble dans l'eau sans résidu », malgré les nombreuses précautions dont il s'est entouré. Hermann <sup>(1)</sup> plus tard refit les mêmes essais avec le néodyme sans plus de succès. M. Duboin a fait également la même constatation avec le chlorure d'yttrium <sup>(2)</sup>. Cependant, la méthode avait donné de bons résultats avec le chlorure de lanthane, dont la base est la plus puissante parmi les terres rares.

On sait que tous les sulfures sont transformés en chlorures par le chlore, et que bon nombre d'entre eux le sont également par le gaz chlorhydrique. Mosander <sup>(3)</sup> a appliqué cette méthode générale au chlorure de cérium. MM. Muthmann et Stützel <sup>(4)</sup> ont décomposé par le gaz chlorhydrique les sulfures de cérium, lanthane, praséodyme et néodyme et préparé ainsi les chlorures anhydres correspondants. La préparation du sulfure initial à l'état pur est un peu délicate, car il faut éviter complètement la présence de traces d'oxysulfure, non transformable ultérieurement en chlorure.

Enfin M. Pettersonn <sup>(5)</sup> a cherché à obtenir les chlorures anhydres en chauffant les oxydes à très haute température dans un courant de gaz chlorhydrique. Il opère dans un tube à charbon protégé par un tube à porcelaine et chauffé au rouge blanc dans un four à vent de Schlœsing. La réaction est poursuivie pendant 6 à 8 heures ; elle

<sup>(1)</sup> HERMANN, *Journ. für prakt. Chemie*, t. LXXXII, p. 385.

<sup>(2)</sup> DUBOIN, *Annales de l'École Normale*, 3<sup>e</sup> série, t. V, 1888, p. 65.

<sup>(3)</sup> MOSANDER, *Annal. de Poggend.*, t. LXXXVI, 1842, p. 503.

<sup>(4)</sup> MUTHMANN et STUTZEL, *Berichte*, t. XXXII, 1899, p. 3413.

<sup>(5)</sup> PETTERSONN, *Zeits. für anorg. chem.*, t. IV, 1893, p. 1.

se passerait, d'après l'auteur, suivant l'équation suivante :



M. Pettersonn, qui devait publier ultérieurement les résultats de l'application de cette méthode (1893), n'a rien communiqué depuis, du moins à ma connaissance.

Enfin j'indiquerai en terminant une réaction originale signalée par MM. Smith et Harris (<sup>1</sup>). Le perchlore de phosphore chauffé en tube scellé à 240° avec l'oxyde de thorium transformerait ce dernier en chlorure avec formation simultanée d'oxychlorure de phosphore



Toutefois les auteurs ajoutent que le produit obtenu contient toujours du phosphore et, par conséquent, n'est jamais pur. Remarquons en passant que le succès de cette réaction n'est pas surprenant; la substitution de la source d'oxygène à la molécule de chlore dans le pentachlorure de phosphore correspond à un dégagement de chaleur voisin de 38<sup>Cal</sup>; or, inversement, la substitution de l'oxygène au chlore dans le chlorure de thorium correspond certainement à un dégagement moindre; pour le silicium, par exemple, qui lui est assez comparable à ce point de vue, la chaleur dégagée est de 25<sup>Cal</sup> par atome d'oxygène. Le perchlore de phosphore chlorure, en effet, l'alumine et la silice, mais dans de mauvaises conditions, comme j'ai pu le vérifier.

J'ai exposé précédemment la marche suivie pour la préparation du chlorure de néodyme anhydre (<sup>2</sup>). Les mêmes procédés ont été appliqués pour obtenir les chlorures anhydres des autres métaux (<sup>3</sup>).

(<sup>1</sup>) SMITH et HARRIS, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XVII, 1895, p. 654.

(<sup>2</sup>) Ces *Annales*, p. 18.

(<sup>3</sup>) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 427; t. CXL, 1905, p. 1181. — MATIGNON et BOURION, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760.

## PREMIÈRE MÉTHODE.

*Déshydratation du sel hydraté.* — Il faut éviter, dans cette déshydratation, que la vapeur d'eau ne réagisse sur le chlorure anhydre qui tend à se former avec production d'oxychlorure



La réaction précédente pour le néodyme est endothermique, elle doit l'être également pour les autres métaux rares qui présentent entre eux, comme on le sait, les plus grandes ressemblances. La réaction est réversible, la vapeur d'eau décompose le chlorure et le gaz chlorhydrique transforme l'oxychlorure en chlorure; la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre fournit la relation

$$\frac{p_{H^2O}}{p_{HCl}^2} = K,$$

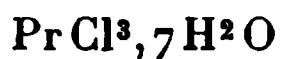
dans laquelle  $p_{H^2O}$  et  $p_{HCl}$  représentent les pressions de la vapeur d'eau et du gaz chlorhydrique, et  $K$  une quantité qui ne dépend que de la température. Quand la température s'élève, si  $p_{HCl}$  reste constant,  $p_{H^2O}$  diminue et, par suite,  $K$  diminue. Il y a donc intérêt à opérer la déshydratation à la plus basse température possible, puisque, la pression du gaz chlorhydrique restant constante et égale à la pression atmosphérique, la pression de vapeur d'eau qu'il ne faut pas dépasser pour éviter la formation d'oxychlorure est d'autant plus grande que la température est plus basse.

On voit aussi que, si le chlorure contient un grand nombre de molécules d'eau, il y aura intérêt à n'élever la température que peu à peu, au fur et à mesure que progressera la déshydratation, les différents hydrates intermédiaires ayant à une même température des tensions de dissociation de plus en plus faibles. Telles sont les idées

générales, déduites des lois de l'équilibre, qui m'ont permis d'obtenir des sels absolument purs sans trace d'oxy-chlorures, alors que les expérimentateurs qui avaient appliqué la même méthode n'avaient pu arriver à un semblable résultat. J'ai fait l'application de cette méthode au praséodyme, au samarium, à l'yttrium et à l'ytterbium.

Pour effectuer cette déshydratation, j'utilise un simple récipient en tôle allongé et traversé dans le sens de la longueur par un tube de même substance émergeant de l'auge à ses deux extrémités. Quand l'auge est remplie d'huile, le tube maintenu au sein de la masse a tous ses points à la même température de l'huile indiquée par un thermomètre. La substance à déshydrater est placée dans un tube de verre qui pénètre facilement dans le tube en fer de l'auge et se trouve relié, d'une part, avec un appareil producteur de gaz chlorhydrique sec et, d'autre part, par l'intermédiaire de flacons vides et secs, avec un flacon à absorption du gaz chlorhydrique. Le gaz chlorhydrique, dégagé de sa solution sous la forme d'un courant assez régulier par l'action simultanée d'un bec de gaz maintenu en veilleuse et d'acide sulfurique tombant goutte à goutte, est ensuite desséché par son passage à travers un laveur à acide sulfurique et une longue colonne d'anhydride phosphorique. On élève peu à peu la température du bain et l'on suit la marche de la dessiccation d'après la condensation de l'eau dans le flacon qui suit le tube. Une fois les appareils réglés, l'opération marche d'elle-même, et il est facile de la conduire parallèlement à une autre recherche.

*Chlorure de praséodyme.* — Le sel hydraté



est en gros cristaux qu'on débarrasse rapidement de leur eau mère en les comprimant dans du papier buvard. 0<sup>g</sup>,8353, chauffés peu à peu jusqu'à 108°, ont éprouvé les

diminutions de poids suivantes :

|                                            |                        |
|--------------------------------------------|------------------------|
| Après 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> ..... | <sup>g</sup><br>0,2081 |
| Après 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> ..... | 0,2446                 |
| Après 1 <sup>h</sup> .....                 | 0,2447                 |

On atteint à ce moment un état défini, correspondant à un hydrate  $\text{PrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pr} = 140,5$ ).

|                   | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{PrCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$<br>en<br>$\text{PrCl}_3\text{H}_2\text{O}$ ). |
|-------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Perte en eau..... | 29,28   | 28,95                                                                                           |

Le petit excès d'eau tient à la difficulté d'obtenir un parfait essorage des cristaux. Une deuxième expérience a été répétée avec le même sel préalablement abandonné pendant une quinzaine de jours dans un air sec; les cristaux étaient effleuris jusqu'au centre; 0<sup>g</sup>,5113 ont éprouvé les pertes suivantes à 108° :

|                                            |                        |
|--------------------------------------------|------------------------|
| Après 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> ..... | <sup>g</sup><br>0,1254 |
| Après 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> ..... | 0,1300                 |
| Après 1 <sup>h</sup> .....                 | 0,1300                 |

|                   | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{PrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$<br>en<br>$\text{PrCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ ). |
|-------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Perte en eau..... | 25,42   | 25,38                                                                                             |

Le sel en  $7\text{H}_2\text{O}$  s'était donc transformé en sel en  $6\text{H}_2\text{O}$  analogue au chlorure hydraté de néodyme.

De ces faits résulte l'existence des hydrates



à côté de l'hydrate signalé par Scheele  $\text{PrCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ .

Le chlorure monohydraté chauffé à 180° se déshydrate complètement et donne le sel anhydre. Quand on élève la température et atteint 165°, on commence à voir l'eau se dégager, la décomposition commence; après avoir maintenu la température de 180° pendant une demi-heure,



toute l'eau paraît dégagée, on prolonge encore le courant pendant une demi-heure. La perte totale à partir du sel hydraté ( $0^{\text{g}},8453$ ) a été trouvée égale à  $0^{\text{g}},2852$ .

|                       | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{Pr Cl}^3, 7 \text{H}^2\text{O}$ en $\text{Pr Cl}^3$ ). |
|-----------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------|
| Perte en eau. . . . . | 34,14   | 33,82                                                                      |

Dans le passage du sel monohydraté au sel anhydre, j'ai obtenu :

|                       | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{Pr Cl}^3, \text{H}^2\text{O}$ en $\text{Pr Cl}^3$ ). |
|-----------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------|
| Perte en eau. . . . . | 6,85    | 6,79                                                                     |

Le chlorure hydraté vert pâlit quand la déshydratation s'effectue. Le sel anhydre se présente sous la forme d'une poudre vert pâle de teinte bien homogène, soluble dans l'eau en donnant une liqueur claire. L'absence de louche indique qu'il n'y a pas trace d'oxychlorure.

La méthode étant établie par ces expériences préliminaires, je l'ai appliquée en opérant sur plusieurs centaines de grammes de sel. La quantité sur laquelle on opère n'est limitée que par le volume de la partie du tube de verre chauffée par le bain d'huile. Il faut toujours avoir bien soin d'opérer la déshydratation en deux phases, et de ne passer à la deuxième qu'après la formation du monohydrate. Nous verrons par la suite que le sel à  $7 \text{H}^2\text{O}$  fond aux environs de  $110^{\circ}$ ; il importe également de n'atteindre cette température qu'après un commencement de déshydratation, de manière à éviter une fusion qui rendrait ensuite l'opération extrêmement lente et, par suite, pratiquement irréalisable.

*Chlorure de samarium.* — Le chlorure de samarium hydraté cristallise, d'après Clève (<sup>1</sup>), en grandes tablettes jaunes, de formule  $\text{Sm Cl}^3, 6 \text{H}^2\text{O}$ . On l'a chauffé progressivement dans le gaz chlorhydrique sec et maintenu à

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 94.

# CHLORURES ANHYDRES DES MÉTAUX RARES.

une température voisine de  $110^{\circ}$ . Dans ces conditions le sel a perdu  $5\text{H}_2\text{O}$  et a laissé un nouvel hydrate



Trouvé. (1)

Perte, 1<sup>re</sup> phase ( $\text{Sm Cl}^3, 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Sm Cl}^3, \text{H}_2\text{O}$ ). 25,08

Vers  $150^{\circ}$ - $160^{\circ}$  la dernière molécule d'eau commence à s'éliminer, et un chauffage prolongé à  $180^{\circ}$  laisse résidu de sel anhydre pur sous la forme d'une poudre blanche.

Trouvé.

Perte, 2<sup>e</sup> phase ( $\text{Sm Cl}^3, \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Sm Cl}^3$ )... 6,50

Dans une autre expérience, où la pesée n'avait été effectuée à la fin de la première phase et où le sel a été mal essoré, j'avais obtenu une perte en eau un peu

|                   | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{Sm Cl}^3, 6\text{H}_2\text{O}$<br>en<br>$\text{Sm Cl}^3$ ) |
|-------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Perte en eau..... | 31,44   | 29,62                                                                          |

Le sel anhydre n'a plus qu'une teinte jaune très pâle. Il a fourni à l'analyse les nombres suivants ( $\text{Sm} =$

|                | Trouvé. | Calculé. |
|----------------|---------|----------|
| Chlore .....   | 41,50   | 41,52    |
| Samarium ..... | 58,36   | 58,47    |

Il importe de remarquer que la déshydratation est lente avec le samarium qu'avec le praséodyme et le terbium, il faut prolonger plus longtemps l'action. Toutefois la méthode reste une bonne méthode de préparation comme je l'ai reconnu en préparant 200<sup>g</sup> environ de sel anhydre.

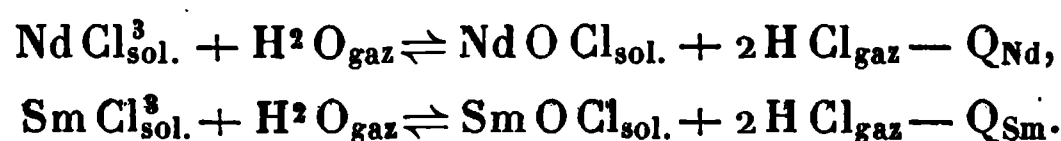
Ce ralentissement de la réaction doit correspondre nécessairement à une diminution de la pression de la vapeur d'eau à l'équilibre, la pression du gaz chlorhydrique restant toujours égale à la pression atmosphérique.

fait entraîne cette conséquence rigoureuse que la différence des chaleurs de formation de  $\text{NdCl}_3$  et  $\text{NdOCl}$  doit être plus grande que la différence des chaleurs de formation correspondantes pour le samarium. Je l'ai vérifié au moins pour les chlorures et les oxydes entre lesquels les oxychlorures viennent se placer.

On a effectivement

$$\begin{aligned} & \text{Chal. de form.} \left[ \text{NdCl}_3 - \frac{1}{2} \text{Nd}_2\text{O}_3 \right] \\ & - \text{chal. de form.} \left[ \text{SmCl}_3 - \frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 \right] = + 7^{\text{Cal}}, 4. \end{aligned}$$

Considérons les deux équations réversibles



A une même température, nous avons à l'équilibre les deux relations correspondantes

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2} &= K_{\text{Nd}}, \\ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2} &= K_{\text{Sm}}. \end{aligned}$$

Dans les conditions où j'opère, la pression de  $\text{HCl}$  est toujours la pression atmosphérique

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{H}^2 K_{\text{Nd}}, \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{H}^2 K_{\text{Sm}}. \end{aligned}$$

Nous avons vu que la présence de la vapeur d'eau à une même température doit être plus faible pour le samarium que pour le néodyme; donc, à une même température,

$$K_{\text{Sm}} < K_{\text{Nd}}.$$

Or, si nous considérons les températures  $T_{\text{Sm}}$  et  $T_{\text{Nd}}$ , pour lesquelles les valeurs  $K_{\text{Sm}}$  et  $K_{\text{Nd}}$  sont égales, j'ai établi, dans des Leçons faites au Collège de France et encore inédites, que les quantités  $\frac{Q_{\text{Nd}}}{T_{\text{Nd}}}$  et  $\frac{Q_{\text{Sm}}}{T_{\text{Sm}}}$  doivent avoir des valeurs très voisines, surtout quand il s'agit de corps

aussi identiques que les mêmes sels de métaux rares voisins; comme  $K$  diminue quand la température augmente, il faut que  $T_{\text{Sm}} < T_{\text{Nd}}$ , c'est-à-dire  $Q_{\text{Sm}} < Q_{\text{Nd}}$ . Cette dernière inégalité entraîne finalement

Chal. form. ( $\text{Nd Cl}^3 - \text{Nd O Cl}$ )  $>$  chal. form. ( $\text{Sm Cl}^3 - \text{Sm Cl O}$ ).

Comme je n'ai pas déterminé la chaleur de formation des oxychlorures, j'ai vérifié seulement qu'en remplaçant les oxychlorures par les chlorures, l'inégalité est bien dans le sens prévu.

*Chlorure d'yttrium.* — L'oxyde d'yttrium, de même que celui d'ytterbium, qui m'ont servi de matières premières pour les recherches suivantes, avaient été mis obligeamment à ma disposition par M. Urbain. Je les ai transformés en chlorures hydratés. Le chlorure d'yttrium essoré rapidement a été soumis à l'action desséchante du gaz chlorhydrique. 1<sup>g</sup>,1493 ont subi successivement les diminutions de poids suivantes :

|                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|
| Après 9 <sup>h</sup> à 60°-100° .....              | 0,1623 |
| » 6 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> à 100°-105° ..... | 0,0636 |
| » 3 <sup>h</sup> à 100°-105° .....                 | 0,0298 |
| » 9 <sup>h</sup> à 102° .....                      | 0,0357 |
| » 9 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0240 |
| » 6 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> à 105° .....      | 0,0239 |
| » 3 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0052 |
| » 9 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0061 |
| » 9 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0001 |
| Perte totale .....                                 | 0,3510 |

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| Après 9 <sup>h</sup> à 155°-160° ..... | 0,0037 |
| » 9 <sup>h</sup> à 170° .....          | 0,0331 |
| » » .....                              | 0,0071 |
| » 5 <sup>h</sup> » .....               | 0,0216 |
| » 4 <sup>h</sup> » .....               | 0,0003 |
| » 5 <sup>h</sup> à 190°-200° .....     | 0,0000 |
| Perte totale .....                     | 0,0658 |

Jusqu'à 105° on ne constate aucun arrêt dans le départ

de la vapeur d'eau entraînée par le courant gazeux ; dans des temps égaux, la quantité d'eau éliminée est plus grande au commencement que vers la fin. L'arrêt net à 105° correspond à l'existence d'un sel monohydraté



qui se déshydrate ensuite complètement à partir de 155°. Les valeurs précédentes conduisent, en effet, aux résultats suivants ( $\text{Y} = 88,6$ )

|                                                                                         | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|
| Perte ( $\text{YCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{YCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) ... | 30,54   | 29,70    |

L'excès d'eau tient à la difficulté de bien débarrasser le sel de ses eaux mères.

|                                                                      | Trouvé. | Calculé. |
|----------------------------------------------------------------------|---------|----------|
| Perte ( $\text{YCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ en $\text{YCl}_3$ ) ..... | 8,37    | 8,44     |

Comme vérification, j'ai effectué un dosage d'yttrium dans le chlorure anhydre ainsi préparé.

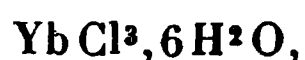
Un poids connu de chlorure anhydre est additionné d'acide sulfurique, puis cet acide est chassé très lentement et la température est portée finalement au rouge sombre. 0<sup>g</sup>,2486 de chlorure ont donné 0<sup>g</sup>,2970 de sulfate. Le poids de ce sulfate est invariable quand on prolonge la chauffe plus longtemps.

|               | Trouvé. | Calculé. |
|---------------|---------|----------|
| Yttrium ..... | 45,50   | 45,41    |

On remarquera combien est lente la déshydratation du nouveau sel, aussi la méthode devient-elle vraiment peu pratique pour préparer le chlorure d'yttrium en grand. J'ai effectué ainsi plusieurs préparations, mais toujours sur des quantités assez faibles. Les difficultés rencontrées dans la déshydratation du chlorure d'yttrium montraient que la différence entre les chaleurs de formation du chlorure et de son oxyde va toujours en s'affaiblissant quand on passe du samarium à l'yttrium, et, par suite, que l'yttrium s'éloigne des métaux alcalins pour se rapprocher

de l'autre extrémité de la chaîne des métaux, du côté des métalloïdes.

*Chlorure d'ytterbium.* — Nous allons voir que le chlorure d'ytterbium hydraté a pour formule



comme celui d'yttrium. Le sel rapidement essoré a été desséché en même temps que le précédent. 1<sup>g</sup>,8189 ont éprouvé les pertes suivantes :

|                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|
| Après 9 <sup>h</sup> à 60°-100° .....              | 0,2713 |
| » 6 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> à 100°-105° ..... | 0,0449 |
| » 3 <sup>h</sup> à 100°-105° .....                 | 0,0205 |
| » 9 <sup>h</sup> à 102° .....                      | 0,0379 |
| » 9 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0203 |
| » 6 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> à 105° .....      | 0,0215 |
| » 3 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0060 |
| » 9 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0180 |
| » 9 <sup>h</sup> à 105° .....                      | 0,0063 |
| Perte totale .....                                 | 0,4467 |

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| Après 9 <sup>h</sup> à 155°-160° ..... | 0,0715 |
| » 9 <sup>h</sup> à 170° .....          | 0,0116 |
| » 9 <sup>h</sup> à 170° .....          | 0,0014 |
| » 5 <sup>h</sup> à 170° .....          | 0,0000 |
| Perte totale .....                     | 0,0845 |

On retrouve ici le même hydrate  $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et finalement le sel anhydre  $\text{YbCl}_3$ . Les valeurs précédentes donnent en effet des pertes d'eau en accord avec ces formules ( $\text{Yb} = 172,6$ ).

|                                                                                          | Perte    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|
|                                                                                          | trouvée. | calculée. |
| $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .. | 24,55    | 23,25     |
| $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{YbCl}_3$ .....                        | 6,15     | 6,06      |

Le départ des cinq premières molécules d'eau est encore fort lent, comme dans le cas de l'yttrium; la dernière molécule part cependant plus facilement. On peut, par suite, en tirer les mêmes conclusions. Nous pouvons

considérer encore cette déshydratation comme une méthode de préparation lente et, par suite, insuffisamment pratique.

#### DEUXIÈME MÉTHODE.

La méthode de chloruration presque universelle que nous avons imaginée, M. Bourion et moi (<sup>1</sup>), s'applique bien à la préparation des chlorures anhydres des métaux rares. Tous deux, nous l'avons mise en œuvre pour l'obtention des chlorures de thorium, praséodyme, néodyme et samarium. La méthode consiste, comme l'on sait, à chauffer l'oxyde ou un sel oxygéné à acide volatil dans un courant de chlore chargé de vapeurs de chlorure de soufre.

*Chlorure de thorium.* — La réaction ne commence pas avant le rouge naissant. On l'active en élevant la température. Le chlorure de thorium est infusible à la température la plus élevée que peut supporter un tube épais en verre d'Iéna; on n'a donc pas à craindre un empatement de la thorine ou de l'oxychlorure de thorium dans le chlorure fondu. En 3 ou 4 heures, on peut préparer des quantités considérables de chlorure. Une fraction assez faible du sel se volatilise dans le tube et vient former de magnifiques aiguilles prismatiques longues de 1<sup>cm</sup> à 2<sup>cm</sup>, tandis que la plus grande partie reste cristallisée sur place dans la nacelle. Les cristaux de la nacelle sont formés par des aiguilles assez larges résultant du groupement linéaire d'octaèdres. Le chlorure se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur, en formant une liqueur absolument claire. Les produits de la nacelle, ou bien les cristaux déposés sur les parois du verre, ont fourni les mêmes nombres à l'analyse :

|         | Trouvé. |       |       | Calculé. |
|---------|---------|-------|-------|----------|
| Cl..... | 37,34   | 37,75 | 37,84 | 37,91    |

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. V, p. 127.

# CHLORURES ANHYDRES DES MÉTAUX RARES.

On obtient ainsi, par un procédé fort élégant et simple, un chlorure de thorium tout à fait pur. MM. Meyer et Gumperz <sup>(1)</sup>, qui en ont fait dernièrement publication, ont insisté sur la valeur du procédé.

*Chlorures de praséodyme, néodyme et samarium.*  
Les oxydes correspondants, carbonatés ou non, se transforment intégralement en chlorures.

Il faut éviter la fusion du mélange, précaution limite la température de l'opération. M. Bourion a les teneurs suivantes en chlore :

|                 | Cl.     |          |
|-----------------|---------|----------|
|                 | Trouvé. | Calculé. |
| Praséodyme..... | 42,30   | 43,11    |
| Néodyme .....   | 42,71   | 42,60    |
| Samarium .....  | 40,51   | 41,52    |

On remarquera que le samarium présente un déficit assez sensible, parce que le produit avait été fondu : d'être amené à complète chloruration. L'opération est plus lente qu'avec le thorium et exige plus de soins.

La méthode au chlore et chlorure de soufre n'est limitée à la transformation des oxydes ; nous avons montré, comme cela était à prévoir, que tous les oxydes oxygénés à acides volatils pouvaient fournir des chlorures anhydres dans les mêmes conditions. Je citerai comme exemple la préparation du chlorure de samarium à partir du sulfate. Dans une première expérience, 2<sup>g</sup>,242 sulfate ont été chauffés pendant 1 heure un quart dans un courant gazeux chlorurant, et ont éprouvé une perte de 0<sup>g</sup>,2507. Le produit ayant fondu vers l'une des extrémités de la nacelle, l'expérience n'a pas été poursuivie.

|                    | Trouvé. | Calculé                                                                 |
|--------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------|
|                    |         | [(SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Sm <sup>2</sup> en SmCl <sub>3</sub> ] |
| Perte en poids.... | 11,1    | 12,75                                                                   |

(1) L.-J. MEYER et GUMPERZ, *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 81



On voit que la transformation n'était pas complète. Cependant, la partie non fondue était constituée par le chlorure pur; elle se dissolvait dans l'eau en donnant une liqueur claire et ne précipitait plus par le chlorure de baryum; au contraire, il était facile de reconnaître le sulfate dans la partie fondue.

Dans une deuxième expérience, 1<sup>g</sup>,2996 de sulfate, chauffés très modérément, ont laissé un résidu de 1<sup>g</sup>,1387 après 4 heures. On a continué l'action en chauffant un peu plus fort successivement pendant 1 heure un quart et trois quarts d'heure; les pesées successives ont donné les valeurs 1<sup>g</sup>,1269 et 1<sup>g</sup>,1270. On en déduit :

| Pertes successives. | Perte théorique. |
|---------------------|------------------|
| 12,38               | 12,75            |
| 13,28               |                  |
| 13,28               |                  |

Le poids de chlorure n'avait éprouvé aucune modification après trois quarts d'heure de chauffe. La transformation était complète, comme l'indiquait l'absence d'acide sulfurique dans sa solution.

Ces deux expériences montrent nettement qu'il faut suffisamment chauffer pour gagner du temps, et cependant ne pas atteindre la fusion. Après quelques essais, on arrive à régler le chauffage de la grille, de manière à opérer assez vite et sans risques d'insuccès.

Les chlorures de praséodyme et néodyme ont été obtenus en petites quantités à partir des sulfates.

#### TROISIÈME MÉTHODE.

Le troisième mode opératoire se rattache théoriquement au précédent. Il consiste à achever la déshydratation du sel hydraté dans le mélange de chlore et de vapeur de chlorure de soufre. La préparation du chlorure anhydre peut alors se faire rapidement dans tous les cas. J'ai pu préparer ainsi commodément les chlorures anhydres de

# CHLORURES ANHYDRES DES MÉTAUX

lanthane, praséodyme, néodyme, samarium. En fait, j'ai combiné ensemble la première méthode, c'est-à-dire que j'ai chauffé l'hydrogène courant de chlore et de gaz chlorhydrique avec le chlorure de soufre. De plus, il n'est pas nécessaire de prendre comme matière première l'hydrate en solution aqueuse; on active singulièrement en opérant sur la matière solide obtenue par la solution chlorhydrique des oxydes. J'ai concentré au bain de sable vers 130° une matière solide se rapprochant des sels dont j'ai signalé l'existence; ils sont, il est évident, transformés en oxychlorures, mais le chlorure en même temps que l'hydrate persiste. J'ai appliqué cette méthode à des quantités de plus en plus considérables.

*Chlorure de lanthane.* — Le sel fond en beaux cristaux incolores. On a vérifié la pureté par son analyse et par la limpidité de sa solution. La moindre trace d'oxychlorure produisant un précipité, le métal a été dosé sous forme de sulfate, dans un mélange de chlorure et d'acide sulfurique étendu, la couleur du rouge sombre commençant.

|               | Trouvé.  |
|---------------|----------|
| Chlore.....   | 43,56    |
| Lanthane..... | { 56,4 } |
|               | { 56,3 } |

*Chlorures de néodyme et de praséodyme.* — Les analyses de ces deux chlorures en montrent la pureté.

|                   | Trouvé.   |
|-------------------|-----------|
| I. { Chlore.....  | 42,4      |
| { Néodyme.....    | { 57,3 }  |
|                   | { 57,3 }  |
| II. { Chlore..... | 43,00     |
| { Praséodyme..... | { 56,70 } |
|                   | { 56,68 } |

*Chlorure de samarium.* — Afin de préciser les conditions d'emploi de la méthode, je donne quelques détails pour la préparation de ce chlorure. Dans ce cas particulier, on avait supprimé le gaz chlorhydrique qui a été joint au chlore dans l'obtention des chlorures de tous les autres métaux.

La solution chlorhydrique d'oxyde de samarium évaporée successivement au bain-marie et au bain de sable fournit une matière solide dont on a pris 3<sup>g</sup>,66. Après 2 heures de traitement, le poids était abaissé à 2<sup>g</sup>,4319, et, une demi-heure après, il restait fixé à 2<sup>g</sup>,4274. Le sel est alors analysé :

|             | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Chlore..... | 41,36   | 41,52    |

Dans une deuxième expérience, on a chauffé pendant 1 heure 15 minutes et obtenu un sel qui avait la teneur suivante en chlore :

|             | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Chlore..... | 40,94   | 41,52    |

Enfin, dans une troisième expérience mieux conduite que les précédentes, après 1 heure 15 minutes de traitement chlorurant, le poids de sel anhydre a été trouvé égal à 7<sup>g</sup>,4773; le traitement prolongé pendant le même temps n'a pas fait varier le poids du sel qui était ainsi à l'état de chlorure pur 7<sup>g</sup>,4771.

Le dosage du samarium, sous forme de sulfate, a donné :

|               | Trouvé. | Calculé. |
|---------------|---------|----------|
| Samarium..... | 58,36   | 58,47    |

J'ajoute que la présence du gaz chlorhydrique facilite encore la transformation.

*Chlorure d'yttrium.* — Ce sel, qui présente à l'état fondu un aspect différent des précédents, s'obtient commodément par cette méthode. On a dosé les éléments

# CHLORURES ANHYDRES DES MÉTAUX RARES.

du produit fondu et entièrement soluble dans l'eau :

|              | Trouvé. | Calculé<br>(Y = 88,6). |
|--------------|---------|------------------------|
| Chlore.....  | 54,30   | 54,61                  |
| » .....      | 54,27   | »                      |
| Yttrium..... | 45,52   | 45,38                  |

Comme toujours l'yttrium a été dosé sous forme de sulfate en prenant certaines précautions sur lesquelles je reviendrai plus tard.

Tous ces chlorures qui avaient été fondus à la fin de l'opération se dissolvaient dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur et en donnant des solutions limpides. C'est là un caractère extrêmement sensible de pureté. Il serait tout à fait impossible de porter à sa température de fusion un chlorure de métal rare qui contiendrait encore des traces d'eau, sans que celle-ci ne se dégage pour donner de l'oxychlorure, dont l'insolubilité traduirait la présence au moment de la dissolution.

Je ferai remarquer en terminant que cette méthode, comme les précédentes, présente le grand avantage de s'appliquer aussi commodément à de faibles qu'à de grandes quantités de matière.

## QUATRIÈME MÉTHODE.

J'ai essayé également de préparer les chlorures anhydres en chauffant les oxydes dans le gaz chlorhydrique.

*Chlorure de praséodyme.* — Le peroxyde noir de praséodyme obtenu par calcination de l'oxalate est chauffé vers 400° dans un courant de gaz chlorhydrique sec, produit aussitôt une incandescence qui se propage de l'une des extrémités à l'autre de la nacelle et à la suite de laquelle le sel devient vert clair. On constate une augmentation de volume. En élevant peu à peu la température, la transformation s'accroît, le produit se contracte et finalement fond sans donner un sel transparent, ce qui indique

présence de l'oxychlorure :

|               | Trouvé. | Calculé<br>(Pr O <sup>2</sup> en Pr Cl <sup>3</sup> ). | Calculé<br>(Pr O <sup>2</sup> en Pr O Cl). |
|---------------|---------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Augmentation. | 34,11   | 43,17                                                  | 11,3                                       |

Le produit obtenu mis au contact de l'eau passe partiellement en solution et laisse un résidu insoluble formé de belles aiguilles vertes qui se transforment peu à peu en une poudre insoluble. Les mêmes aiguilles extraites de la solution se délitent également à l'air. Ces aiguilles doivent être constituées par un oxychlorure qui s'hydrate ensuite.

Dans un deuxième essai effectué vers 400° avec un poids de matière très faible, 0<sup>g</sup>,0768, j'ai pu obtenir, après avoir prolongé la réaction pendant 8 heures, une augmentation de poids de 41,80 pour 100 :

|                   | Trouvé. | Calculé. |
|-------------------|---------|----------|
| Augmentation..... | 41,80   | 43,17    |

La transformation de l'oxyde noir en vert s'est effectuée ici presque subitement, sans incandescence visible. Il est à remarquer aussi que la température de réaction commençante est plus élevée avec le peroxyde de praséodyme qu'avec l'oxyde de néodyme.

Enfin, j'ai étudié l'action du gaz chlorhydrique sur le peroxyde de praséodyme à la température constante de 250°. 0<sup>g</sup>,0611 de peroxyde préalablement calcinés ont éprouvé successivement les augmentations de poids suivantes :

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| Après 9 heures à 250°.....    | 0,0072 <sup>g</sup> |
| Id. ....                      | 0,0011              |
| Après 12 heures à 250°.....   | 0,0029              |
| Augmentation après 30 heures. | 0,0112              |

|                        | Trouvé. | Calculé<br>(Pr Cl <sup>3</sup> ). | Calculé<br>(Pr O Cl). |
|------------------------|---------|-----------------------------------|-----------------------|
| Augmentation pour 100. | 18,33   | 43,17                             | 11,3                  |

Dans cette dernière expérience, le peroxyde n'a pas

verdi, le gaz chlorhydrique s'est fixé sur l'oxyde sans en modifier sensiblement la teinte, il en résulte nécessairement qu'il ne s'est pas formé un dérivé du praséodyme trivalent, mais un composé se rattachant au type peroxyde, peut-être un chlorhydrate de peroxyde. Je n'ai pas poursuivi plus loin cette recherche, me promettant d'élucider plus tard le résultat inattendu auquel elle m'a conduit.

Au point de vue qui nous préoccupe, l'obtention du chlorure anhydre pur, on voit que le traitement par le gaz chlorhydrique ne peut conduire pratiquement à la préparation du corps.

*Chlorure de samarium.* — J'avais commencé mes essais dans cette voie par l'oxyde de samarium qui avait été chauffé aussi fortement que possible dans un tube de verre peu fusible; l'oxyde s'était transformé assez rapidement en un produit semi-fluide constitué par une pâte d'oxychlorure dans le chlorure fondu; l'analyse a montré que la proportion de chlorure formé était assez faible, un tiers environ :

|             | Trouvé. | Calculé<br>(Sm Cl <sup>3</sup> ). | Calculé<br>(Sm O Cl). |
|-------------|---------|-----------------------------------|-----------------------|
| Chlore..... | 26,64   | 41,52                             | 17,61                 |

La matière reprise par l'eau abandonne un résidu important formé par l'oxychlorure, beaucoup plus blanc que le chlorure lui-même.

On peut remarquer que, dans les mêmes conditions et sans prolonger aussi longtemps le traitement, le néodyme avait donné un produit presque complètement transformé :

|             | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Chlore..... | 41,40   | 42,60    |

On voit nettement, par ce résultat comparatif, les conséquences de la différence constatée précédemment entre la chaleur de formation des chlorures et oxydes pour les deux métaux samarium et néodyme. On pourrait, dans

une certaine mesure, utiliser cette différence d'action pour une séparation grossière et partielle des deux métaux.

En résumé, soit seul, soit en collaboration avec M. Bourion, j'ai donné des méthodes simples, pratiques, qui permettront d'obtenir maintenant les chlorures anhydres des métaux rares en quantité aussi grande que l'on veut. J'en ai fait l'application aux chlorures anhydres de thorium, lanthane, praséodyme, néodyme, samarium, yttrium, ytterbium; quelques-uns d'entre eux se trouvent ainsi préparés pour la première fois. J'ai indiqué également la formule du chlorure d'ytterbium hydraté isomorphe avec celui d'yttrium,  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et signalé l'existence de chlorures monohydratés  $\text{PrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SmCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### LE CHLORURE DE PRASÉODYME;

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

Le chlorure de praséodyme <sup>(1)</sup> a été préparé par von Scheele <sup>(2)</sup> en gros cristaux verts. Il en a fait l'analyse, fixé la formule  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , et a déterminé leur densité  $d_{16} = 2,251$ . En dissolvant dans HCl concentré le peroxyde de praséodyme, j'ai obtenu les mêmes cristaux comme l'analyse me l'a montré.

*Chaleur de dissolution du sesquioxyde de praséodyme dans l'acide chlorhydrique.* — Pour préparer l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  à l'état pur, j'ai précipité l'oxalate à partir de la solution nitrique et non de la solution

<sup>(1)</sup> MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 427; t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760; t. CXL, 1905, p. 1181 et 1339.

<sup>(2)</sup> VON SCHEELER, *Zeita. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 53.

chlorhydrique qui conduirait à un oxyde impur, par suite de la précipitation d'un oxalate souillé d'oxalochlorure. Le produit noir résultant de la calcination de l'oxalate a ensuite été chauffé dans un courant d'hydrogène non seulement pour réduire le peroxyde, mais aussi pour détruire, en vertu de la réaction suivante, les dernières traces de carbonate qui pourraient subsister :



Le sesquioxyde de praséodyme chauffé présente une teinte jaune clair moins intense que celle du sulfure d'arsenic; après refroidissement l'oxyde n'est plus que faiblement teinté en jaune vert. Pour effectuer une dissolution rapide dans le calorimètre, j'ai pulvérisé et tamisé l'oxyde et refait un traitement dans l'hydrogène ayant pour but de chasser l'eau et l'anhydride carbonique qui auraient pu se fixer pendant la pulvérisation.

Deux expériences ont été faites, l'une en dissolvant 0<sup>g</sup>,4592 d'oxyde dans 300<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'une solution chlorhydrique demi-normale, l'autre en employant 3<sup>g</sup>,0595 dans 500<sup>cm</sup><sup>3</sup> de la même solution chlorhydrique. La moyenne des deux résultats a conduit à la valeur 106<sup>Cal</sup>,2 pour la dissolution de Pr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> à 17°



Je rappelle que le néodyme dans les mêmes conditions a donné 105<sup>Cal</sup>,5.

L'oxyde de praséodyme vient donc se placer comme celui de néodyme entre la chaux et la magnésie. D'ailleurs, nous devons nous attendre à retrouver pour le praséodyme des propriétés extrêmement voisines de celles des composés correspondants du néodyme.

Je ferai remarquer que le néodyme forme un chlorure à 6H<sup>2</sup>O alors que le praséodyme fournit dans les mêmes conditions un sel à 7H<sup>2</sup>O.



*Solubilité dans l'eau.* — La solubilité a été déterminée en prélevant un poids connu de la solution en équilibre avec ses cristaux à 13° et en dosant ensuite sous forme de sulfate la quantité de métal contenu. J'en ai déduit que 100 parties de la solution contiennent à 13°, 76 parties 97 de  $\text{PrCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  ou 50<sup>g</sup>, 96 de sel anhydre; autrement exprimé, 100<sup>g</sup> eau dissolvent 334<sup>g</sup>, 2 du sel à 7 $\text{H}_2\text{O}$  ou 103<sup>g</sup>, 9 de sel anhydre. Le sel de praséodyme est un peu plus soluble que celui de néodyme, 100<sup>g</sup> d'eau dissolvent en effet 103<sup>g</sup>, 9 et 98<sup>g</sup>, 68 des deux chlorures anhydres de praséodyme et néodyme à la même température de 13°.

J'ai déterminé à 66° la densité de la solution aqueuse saturée à 14°, en opérant par la méthode du flacon. J'ai obtenu

$$d_{16}^{16} = 1,687.$$

Le gaz chlorhydrique, introduit dans la solution aqueuse saturée, précipite le sel dont la solubilité diminue conformément à la théorie des ions. Il apparaît d'après cela que l'acide chlorhydrique et le sel ne se combinent pas, dans les conditions précédentes, pour former un chlorhydrate de chlorure. Dans une solution ainsi partiellement précipitée à 13°, j'ai déterminé la solubilité du sel, la teneur en acide chlorhydrique de la solution et la densité de cette même solution.

100 parties de la solution contenaient à 13° 41<sup>g</sup>, 05 de sel anhydre et 7<sup>g</sup>, 25 de gaz chlorhydrique.

La densité de cette solution prise à 16° a été trouvée égale à 1,574.

On peut se demander si la loi d'Engel <sup>(1)</sup> sur la précipitation par le gaz chlorhydrique s'applique ici. Comparons à la même température de 13° des volumes égaux de solution aqueuse et de solution chlorhydrique toutes deux saturées.  $\text{PrCl}_3$  est contenu à 13° dans 286<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 5 de la so-

---

(<sup>1</sup>) ENGEL, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6<sup>e</sup> série, t. XIII, 1888, p. 370.

#### LE CHLORURE DE PRASÉODYME.

lution aqueuse saturée; le même volume de la chlorhydrique contient  $2^{\text{e}}, 41$  de sel anhydre et gaz chlorhydrique, soit en tout  $3^{\text{e}}, 30$  pour  $3^{\text{e}}$  du premier cas. La loi d'Engel ne s'applique des concentrations faibles en acide chlorhydrique dernier augmente, la quantité précipitée est i à la quantité équivalente en acide, comme le fait ici.

Il est difficile de déterminer avec précision la fusion du sel hydraté, car, à cette température, le sel commence à se décomposer en perdant de l'eau. A la température de  $105^{\circ}$  la partie solide d'un chlorure partiellement liquéfié augmente de volume et se prolonge sous forme d'aiguilles dans la partie liquide; à  $106^{\circ}$  ces mêmes aiguilles commencent à fondre. Le point de fusion paraît compris entre  $105^{\circ}$  et  $106^{\circ}$ . Toutefois, je le répète, il est difficile d'opérer sur le sel pur et non pas sur le binaire formé par ce sel lui-même et le corps d'un commencement de déshydratation.

Des traces d'eau abaissent la température de fusion du sel à  $100^{\circ}$  ou au-dessous. En effet, une petite quantité d'eau maintenue à  $100^{\circ}$  paraît dissoudre une quantité du sel à  $7\text{H}^2\text{O}$ ; j'ai pu ajouter des quantités déraisonnables de sel cristallisé à une petite quantité maintenue au bain-marie sans atteindre un état d'équilibre entre les cristaux et la solution. On arrive au même résultat quand on concentre au bain-marie la solution aqueuse; elle atteint un état d'équilibre et forme un liquide épais dont la concentration n'augmente plus, mais qui cependant ne laisse pas déposer de cristaux; aussi quand on la refroidit elle se prend en masse. On a pu en séparer avant la solidification complète une partie liquide et analyser les deux fractions obtenues.

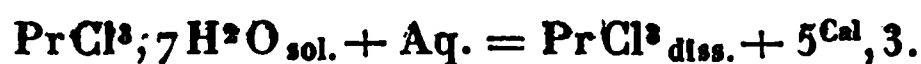
Le métal dosé sous forme de sulfate a donné exactement la même valeur, celle qui correspond à  $\text{PrCl}^3, 7$

|                             | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------------------|---------|----------|
| Partie solidifiée . . . . . | 38,19   | 38,16    |
| Partie liquide . . . . .    | 38,19   | »        |

Ainsi en séparant par la solidification la partie liquide et la partie solide on leur a trouvé exactement la même composition, et cette composition correspond exactement à celle du chlorure à  $7\text{H}^2\text{O}$ . Comme le point de fusion de ce sel est de  $105^\circ$ , il faut en conclure que sa solution se concentre à  $106^\circ$  jusqu'à atteindre la composition de l'hydrate qui reste surfondu à cette température.

Le sel hydraté a été maintenu à l'étuve pendant plusieurs semaines à la température de  $110^\circ$ ; on avait d'abord élevé progressivement la température de façon à atteindre  $110^\circ$  à un moment où la composition du mélange présentait un point de fusion supérieur. Le sel perd à la fois de l'eau et de l'acide chlorhydrique et l'on obtient finalement un produit en grande partie insoluble dans l'eau bouillante; on tend alors vers un hydrate d'oxychlorure. Après huit jours de chauffe, la perte de poids avait été trouvée égale à 32,33 pour 100. A aucun moment on n'a pu reconnaître par la marche de la dessiccation la production de termes intermédiaires bien caractérisés.

*Chaleur de dissolution dans l'eau.* — Le sel hydraté est immédiatement soluble dans l'eau en donnant une belle solution d'un vert très franc. 3<sup>g</sup>,3 et 5<sup>g</sup>,27 ont été successivement dissous dans 300<sup>g</sup> d'eau à la température de  $17^\circ$ . Les déterminations ont donné toutes deux  $+5^{\text{Cal}},3$  pour la dissolution d'une molécule de sel.



On retrouve ici, au point de vue du signe de la chaleur de dissolution et du sens de la variation de la solubilité avec la température, la particularité présentée déjà pour le néodyme.

Le chlorure de néodyme moins hydraté avait donné dans les mêmes conditions  $+ 7^{\text{Cal}}, 6$ .

*Propriétés de la solution.* — En ajoutant du chlorure d'ammonium à la solution de chlorure de praséodyme je n'ai pu obtenir un chlorure double, ce sel m'a paru ne pas devoir exister en solution étendue.

La solution concentrée de chlorure dissout abondamment à chaud l'oxalate de praséodyme et laisse déposer par refroidissement des cristaux d'oxalochlorure; en remplaçant l'oxalate de praséodyme par un autre oxalate de terre rare, on peut obtenir des oxalochlorures mixtes renfermant dans une molécule deux métaux distincts.

La même solution chaude dissout les oxalates de fer (ferreux), de nickel, de cobalt, etc.; les formiates des terres rares.

*Stabilité du sel hydraté.* — Les gros cristaux de sel hydraté sont déliquescents; abandonnés à l'air, ils prennent de l'eau et forment bientôt une solution.

J'ai reconnu d'autre part qu'ils s'effleurissent et se déshydratent dans l'air sec, contrairement à l'opinion de Scheele. Des cristaux abandonnés pendant 15 jours sous une cloche en présence d'acide sulfurique s'étaient effleuris de manière que la partie centrale du cristal ne fut pas atteinte. Les parties effleuries, chauffées jusqu'à  $105^{\circ}$  dans un courant de gaz chlorhydrique, perdirent exactement  $5\text{H}^2\text{O}$  en se transformant, comme nous l'avons vu précédemment, en sel monohydraté.

|                        | Calculé                                                                        |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Trouvé.                | ( $\text{PrCl}^3 6\text{H}^2\text{O}$ en $\text{PrCl}^3 \text{H}^2\text{O}$ ). |
| Perte en poids . . . . | 25,42                                                                          |
|                        | 25,38                                                                          |

Ainsi, dans un air sec, le chlorure à  $7\text{H}^2\text{O}$  se transforme en sel à  $6\text{H}^2\text{O}$  identique au chlorure de néodyme. L'existence de ce nouvel hydrate se trouve ainsi démontrée.

Ce n'est pas tout. Le chlorure  $\text{PrCl}^3 6\text{H}^2\text{O}$  se déshydrate lui-même quoique plus lentement et, après un séjour

de 3 mois dans l'air sec, le sel avait déjà perdu près de 3<sup>mol</sup> d'eau. En effet, le dosage du métal dans le sel ainsi desséché a donné la teneur suivante :

|                 | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{PrCl}^3\text{H}^2\text{O}$ ). |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------|
| Praséodyme..... | 46,45   | 46,67                                             |

La déshydratation pouvait d'ailleurs être continuée.

Pour préparer l'hydrate à  $6\text{H}^2\text{O}$ , il convient donc d'arrêter la dessiccation avant que les cristaux du sel à  $7\text{H}^2\text{O}$  soient complètement effleuris; en isolant la portion inattaquée, on obtient l'hydrate correspondant au sel de néodyme.

*Sel*  $\text{PrCl}^3\text{H}^2\text{O}$ . — J'ai indiqué dans le Chapitre relatif à la préparation des sels anhydres comment j'ai mis en évidence l'existence d'un chlorure monohydraté  $\text{PrCl}^3\text{H}^2\text{O}$ . J'ai effectué quelques recherches avec ce sel.

La composition de ce corps est une conséquence de son mode de production; j'en ai fait l'analyse pour en vérifier la formule.

Le métal a été dosé sous forme de sulfate :

|                 | Trouvé. | Calculé ( $\text{PrCl}^3\text{H}^2\text{O}$ ). |
|-----------------|---------|------------------------------------------------|
| Praséodyme..... | 53,00   | 53,01                                          |

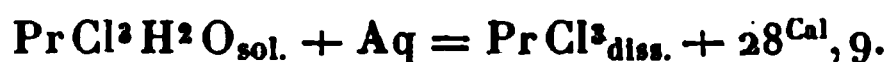
Dans un autre essai, où le chlorure avait été préparé à  $140^\circ$  au lieu de  $110^\circ$ , le sel monohydraté avait éprouvé un commencement de décomposition, de sorte que la teneur en praséodyme avait été trouvée un peu trop élevée :

|                 | Trouvé. | Calculé ( $\text{PrCl}^3\text{H}^2\text{O}$ ). |
|-----------------|---------|------------------------------------------------|
| Praséodyme..... | 54,10   | 53,01                                          |

Le gaz chlorhydrique entraîne donc déjà, très lentement il est vrai, la dernière molécule d'eau à  $140^\circ$ .

Le sel monohydraté se dissout dans l'eau rapidement, sans produire, comme le sel anhydre, le bruit d'un fer chaud. Deux expériences de dissolutions effectuées au calorimètre sur les poids respectifs de 1<sup>g</sup>,4772 et 1,630 de

substance ont donné la même valeur pour la chaleur de dissolution à 18° :



*Propriétés du sel anhydre.* — J'ai indiqué précédemment les divers procédés suivis pour la préparation du chlorure anhydre de praséodyme, j'en ferai connaître maintenant les propriétés. Le sel se présente sous la forme d'une poudre d'un vert assez faible qui fond au-dessous de 1000° quand on la chauffe dans un courant de gaz chlorhydrique, en formant un liquide de teinte plus foncée, presque noir. Vers la température de fusion, ou même au-dessus, la tension de vapeur du sel est très faible. En le maintenant en effet dans ces conditions, on n'a pu sublimer sur les parois du tube qu'une quantité de sel correspondant à une variation de poids négligeable.

La température de fusion a été déterminée en opérant comme je l'avais fait pour le chlorure de néodyme. La liquéfaction commence avant que le millivoltmètre marque 85; quand le produit est fondu et qu'on le laisse refroidir lentement, l'aiguille reçoit une impulsion à 84 et remonte par suite de la solidification du sel surfondu à 84  $\frac{1}{3}$ . On peut considérer la température correspondante comme la valeur de fusion la plus probable, soit 818°, celle-ci restant toutefois un minimum. Le chlorure de praséodyme a son point de fusion plus élevé que celui du néodyme :

|                 |      |
|-----------------|------|
| Praséodyme..... | 818° |
| Néodyme.....    | 785° |

Le sel fondu se prend par refroidissement en une masse cristallisée, de laquelle se dégagent partiellement de longues aiguilles avec des faces nettes. La déliquescence du sel n'a pas permis de déterminer à quel système appartiennent ces aiguilles. En tout cas, le chlorure de praséodyme est identique comme aspect, sauf la couleur, au chlorure de néodyme; ces deux chlorures sont certaine-

ment isomorphes. Ils ressemblent, d'ailleurs, d'une façon frappante à certaine variété d'arragonite connue sous le nom d'*arragonite bacillaire*.

*Densité.* — J'ai déterminé la densité du sel fondu en opérant dans le nitrobenzène pur par la méthode classique du flacon. Deux expériences concordantes ont donné, comme moyenne pour la densité à 18°,

$$d_{18}^{18} = 4,517,$$

correspondant à un volume moléculaire de 61,48, tandis que le volume moléculaire du chlorure de néodyme a été trouvé égal à 59,60.

*Dissolvants.* — J'ai effectué de nombreux essais dans le but de trouver des dissolvants variés du chlorure. J'avais en vue un double but : trouver un dissolvant du chlorure de praséodyme qui ne soit pas en même temps un dissolvant du chlorure de néodyme, ou du moins qui se présente avec des coefficients de solubilité très différents pour les deux sels, et en même temps chercher s'il n'existerait pas un dissolvant organique ionisant, sans action sur le métal, de manière à constituer une méthode de préparation de l'élément d'une application facile. Je dois dire que jusqu'ici je n'ai rien trouvé de bien net dans l'une ou l'autre direction.

Très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chlorure anhydre ne se dissout ni à chaud ni à froid dans les chlorures métalloïdiques, arsénieux, phosphoreux, stannique, etc. Les carbures d'hydrogène, le chloroforme ne le dissolvent pas davantage.

La solution alcoolique évaporée dans un espace clos, en présence d'acide sulfurique, abandonne un corps cristallisé constitué par une combinaison du chlorure et de l'alcool.

Un grand nombre de bases organiques, mises au contact du sel à chaud ou à froid, ne l'ont pas dissous d'une façon sensible.

Des essais ont été faits avec l'aniline, la diméthylaniline, la toluidine, l'isobutylamine, la métaxylydine, la pipéridine, la diphénylamine fondue, la nicotine, etc. La toluidine et l'aniline n'en dissolvent que des traces; la phénylhydrazine en dissout davantage.

J'ai examiné d'une façon plus approfondie l'action de la pyridine, comme je l'avais fait pour le chlorure de néodyme.

Le sel en excès est abandonné longtemps au contact de pyridine pure et sèche, la solution verdit et manifeste ainsi une dissolution.

On a dosé ensuite dans un poids connu de la solution la quantité de praséodyme contenu sous forme de sulfate. 100<sup>g</sup> de la solution contiennent à la température ordinaire 2<sup>g</sup>,10 de sel, ou 100<sup>g</sup> de pyridine dissolvent 2<sup>g</sup>,14 de sel anhydre. Comme 100<sup>g</sup> de pyridine dissolvent 1<sup>g</sup>,8 de chlorure de néodyme, on voit que l'ordre de solubilité des deux sels est le même aussi bien dans l'eau que dans la pyridine.

La solution de pyridine évaporée en présence d'acide sulfurique a abandonné un produit vert qui n'était pas bien cristallisé comme dans le cas du néodyme, mais présentait un aspect pâteux. On a cherché à arrêter l'évaporation avant l'efflorescence du corps, puis on l'a soumis à l'analyse. J'ai trouvé ainsi, dans un seul dosage,

Trouvé. Calculé ( $\text{PrCl}^3_2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ ).

|                 |       |       |
|-----------------|-------|-------|
| Praséodyme..... | 34,45 | 34,69 |
|-----------------|-------|-------|

La combinaison de pyridine formée paraît donc contenir 2<sup>mol</sup> de pyridine, alors que le sel de néodyme dans les mêmes conditions s'est combiné avec 3<sup>mol</sup>.

La solution pyridique portée à l'ébullition se trouble et donne un précipité gélatineux vert qui repasse en solution par refroidissement. Cette remarque est intéressante, car le précipité formé dans les mêmes conditions



par le néodyme ne se redissout pas. J'ai l'intention d'examiner de plus près cette particularité, et de revoir également l'action de la phénylhydrazine sur ces deux sels.

La quinoléine ne dissout pas de praséodyme et ne se combine pas avec le chlorure.

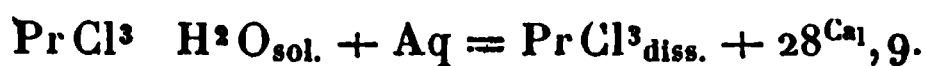
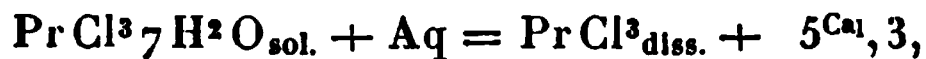
*Chaleur de dissolution dans l'eau.* — Le chlorure se dissout immédiatement dans l'eau en produisant le bruit d'un fer rouge, indice de la grande quantité de chaleur dégagée.

J'ai déterminé la grandeur de cette chaleur en effectuant deux expériences avec 300<sup>g</sup> d'eau et des poids de substance respectivement égaux à 2<sup>g</sup>,2376 et 1<sup>g</sup>,1313. Les valeurs trouvées, 33<sup>Cal</sup>,4 et 33<sup>Cal</sup>,58, donnent une moyenne de 33<sup>Cal</sup>,9 à la température de 18°.

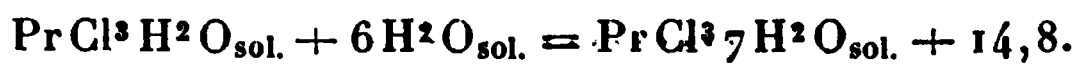
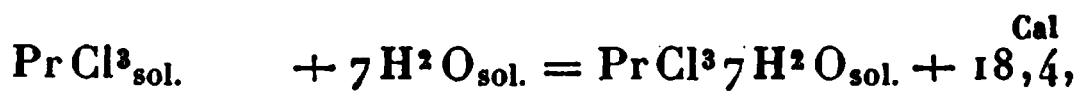


Le chlorure de néodyme avait donné une quantité de chaleur un peu plus élevée : + 35<sup>Cal</sup>,4.

La comparaison des chaleurs de dissolution des hydrates  $\text{Pr Cl}^3 7 \text{H}^2 \text{O}$ ,  $\text{Pr Cl}^3 \text{H}^2 \text{O}$  permet de calculer les chaleurs d'hydratation de ces sels



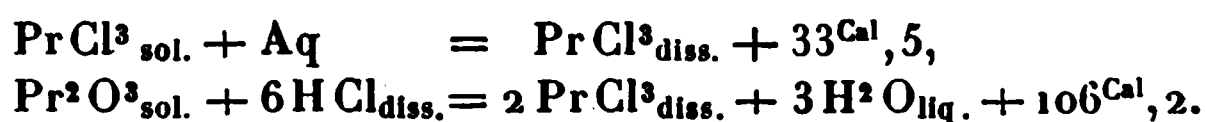
On en déduit



Alors que 7H<sup>2</sup>O se fixent sur le chlorure de praséodyme avec un dégagement de chaleur de 18<sup>Cal</sup>,4, 6H<sup>2</sup>O seulement se portent sur le sel de néodyme avec un dégagement un peu plus élevé, 19<sup>Cal</sup>,4. Comme les molécules les plus stables partent dans les mêmes conditions et, par conséquent, ont sensiblement les mêmes pressions de dissociation à la même température, il en résulte que leur

fixation correspond à une même tonalité thermique, et que, par suite, les dernières molécules d'eau sont fixées plus solidement dans le sel de néodyme que dans celui de praséodyme. C'est ce que les expériences précédentes ont démontré. Le chlorure de néodyme n'est pas efflorescent à la température ordinaire dans un milieu sec.

*Chaleur de formation du sel anhydre.* — Les données thermiques, établies au cours de ce Mémoire, permettent de déterminer la chaleur de formation du chlorure à partir de l'oxyde anhydre, ou bien encore à partir de ses éléments si l'on y joint la chaleur de combustion du métal mesurée par Muthmann et Weiss,



On en déduit, par l'application du principe de l'équivalence,



La chaleur de formation du chlorure de néodyme, à partir des composés correspondants, a été trouvée égale à  $143^{\text{Cal}}, 2$ . Il est intéressant de comparer ces chaleurs de formation avec celles des autres chlorures métalliques anhydres en les rapportant à des quantités équivalentes d'oxydes contenant 1<sup>at</sup> d'oxygène :

|                 | Cal   |
|-----------------|-------|
| Baryum.....     | 90, 1 |
| Calcium.....    | 64, 8 |
| Praséodyme..... | 49, 3 |
| Néodyme.....    | 47, 7 |
| Magnésium.....  | 34, 2 |

Le praséodyme et le néodyme, dans la liste des métaux classés suivant l'ordre des chaleurs de formation de leurs chlorures à partir des oxydes, viennent se placer entre le calcium et le magnésium.

M. Brauner<sup>(1)</sup>, en effectuant l'ébullioscopie du chlorure

---

(<sup>1</sup>) BRAUNER, *Proc. chem. Soc.*, t. XVII, 1901, p. 65.

de praséodyme dans l'alcool absolu, a trouvé un poids moléculaire en parfaite concordance avec la formule  $\text{PrCl}_3$ , ce qui confirme une fois de plus la formule de tous les autres chlorures d'éléments rares.

*Propriétés chimiques.* — Le chlorure de praséodyme, comme il était facile de le prévoir, n'est pas réductible par l'hydrogène, celui-ci constituera donc pour le chlorure un az inerte pourvu qu'il soit rigoureusement sec.

Il n'en sera pas de même de l'oxygène et de l'eau, le chlorure sera d'autant plus sensible à leur action que la température sera plus élevée, comme cela résulte de la discussion de l'équation d'équilibre. Aussi le chlorure comme celui de néodyme ne peut être manié à haute température que dans des gaz *rigoureusement secs*, la plus faible pression de vapeur d'eau dans les gaz ou vapeurs circulant autour du chlorure amenant une décomposition progressive du sel. J'insiste, une fois pour toutes, sur ces précautions qui devront être prises dans l'étude des chlorures de tous les métaux rares.

Un courant d'air sec passant sur le chlorure fondu le décompose avec mise en liberté de gaz chlorhydrique, le produit passe progressivement de l'état liquide à l'état solide par suite de sa transformation en oxychlorure infusible dans les conditions de l'expérience. On suit d'ailleurs les progrès de la réaction par le changement de teinte, le chlorure fondu ayant une teinte foncée, tandis que l'oxychlorure a une teinte claire. L'oxychlorure ainsi préparé est bien cristallisé, il s'accumule sur les parois de la nacelle parce que le chlorure fondu grimpe le long des parois, attiré par les petites quantités d'oxychlorure formées dès le début à la surface.

2<sup>g</sup>, 2102 de sel ont éprouvé une perte de 0<sup>g</sup>, 4924 :

|                     | Calculé.                                       |       |
|---------------------|------------------------------------------------|-------|
|                     | Trouvé. ( $\text{PrCl}_3$ en $\text{PrOCl}$ ). |       |
| Perte en poids..... | 22,28                                          | 22,26 |

D'ailleurs, l'action de l'oxygène s'arrête à l'oxychlorure; en prolongeant le passage du courant pendant 1 heure, le poids d'oxychlorure n'a pas été modifié.

La vapeur d'eau entraînée sur le chlorure fondu par un courant d'hydrogène a produit exactement la même réaction avec le même arrêt. L'oxychlorure obtenu se présente avec le même aspect :

|             | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Perte ..... | 22,34   | 22,26    |

Le chlorure de praséodyme abandonné pendant plusieurs années, en tube scellé, au contact du chlore liquide n'a éprouvé aucune modification, il ne s'est pas dissous et n'a pas cristallisé.

L'action du gaz iodhydrique sec permet, comme on le sait, de transformer un chlorure en iodure; j'en ai fait l'application au chlorure de praséodyme. La discussion de l'équation d'équilibre



où Q est négatif par analogie avec l'équation semblable du néodyme, conduit à opérer à la température la plus élevée possible et, d'autre part, il importe d'éviter la fusion du mélange solide pendant la réaction, sinon le contact entre le chlorure et le gaz réagissant devient imparfait et l'achèvement de la transformation devient impossible. L'opération a été conduite comme dans le cas du néodyme. J'ai effectué quatre opérations en ne chauffant le chlorure que lorsque le gaz iodhydrique est rigoureusement pur. La conduite de l'expérience est délicate, il faut abaisser la température à une phase convenable de la réaction qui correspond au passage par le mélange eutectique du chlorure et de l'iodure, puis on relève ensuite peu à peu la température de manière à suivre en quelque sorte les courbes de fusibilité du système binaire  $\text{Pr Cl}^3$  et  $\text{Pr I}^3$ , mais sans jamais atteindre cette courbe.

Les augmentations de poids trouvées ont été les suivantes :

|          |        | Calculé. |
|----------|--------|----------|
| I .....  | 106,02 | »        |
| II ..... | 106,40 | 111,13   |
| III..... | 107,62 | »        |
| IV.....  | 109,4  | »        |

Il est assez difficile d'obtenir la transformation des dernières traces d'iodure; dans les deux premières expériences on n'avait pas évité la fusion d'une petite quantité du mélange. L'iodure de praséodyme éprouve, au refroidissement, une variation de teinte caractéristique d'un changement d'état.

J'ai étudié de même l'action du gaz bromhydrique qui m'a conduit à la préparation du bromure de praséodyme, à condition d'opérer toujours avec les précautions indiquées plus haut. J'ai fait seulement deux expériences :

|                         | Trouvé. | Calculé. |
|-------------------------|---------|----------|
| Augmentation de poids.. | 50,7    | 54,04    |
| »                       | 53,75   | »        |

Dans la première, la fusion n'avait pas été évitée et la réaction n'avait pas été poursuivie; dans la deuxième, on a répété le traitement jusqu'à obtenir un poids constant.

Le bromure de praséodyme fondu est noir, par refroidissement il cristallise en un amas d'aiguilles transparentes et reprend, à la température ordinaire, une teinte verte un peu différente de la teinte verte du chlorure initial.

Pour terminer, je résume les propriétés du chlorure de praséodyme établies dans ce Mémoire, en les comparant aux propriétés correspondantes du sel de néodyme. J'indique également les formules des corps nouveaux préparés au cours de cette étude.

|                                                                                                                                                        | Praséodyme.                               | Néodyme.                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Chaleur de dissolution des oxydes dans l'acide chlorhydrique étendu .....                                                                              | 106 <sup>Cal</sup> , 2                    | 105 <sup>Cal</sup> , 5                    |
| Solubilité des sels anhydres dans 100 d'eau vers 15°.....                                                                                              | 103 <sup>g</sup> , 9                      | 98 <sup>g</sup> , 7                       |
| Solubilité des sels anhydres dans 100 de pyridine vers 15°.                                                                                            | 2 <sup>g</sup> , 14                       | 1 <sup>g</sup> , 8                        |
| Densité des solutions aqueuses saturées à 13°.....                                                                                                     | $d_4^{16}$ 1,68                           | $d_4^{15}$ 1,74                           |
| Densité des sels anhydres ....                                                                                                                         | $d_4^{18}$ 4,017                          | $d_4^{18}$ 4,195                          |
| Volumes moléculaires des sels anhydres.....                                                                                                            | 61,48                                     | 59,60                                     |
| Températures de fusion des sels hydratés .....,.....                                                                                                   | 7 H <sup>2</sup> O 105°-106°              | 6 H <sup>2</sup> O 126°                   |
| Températures de fusion des sels anhydres.....                                                                                                          | 818°                                      | 785°                                      |
| Chaleur de dissolution dans l'eau des sels hydratés.....                                                                                               | 7 H <sup>2</sup> O + 5 <sup>Cal</sup> , 3 | 6 H <sup>2</sup> O + 7 <sup>Cal</sup> , 6 |
| Chaleur de dissolution des sels monohydratés .....                                                                                                     | +28 <sup>Cal</sup> , 9                    | ?                                         |
| Chaleur de dissolution des sels anhydres.....                                                                                                          | +33 <sup>Cal</sup> , 50                   | +35 <sup>Cal</sup> , 40                   |
| Chaleurs de formation des sels anhydres à partir des oxydes et du gaz chlorhydrique avec formation d'eau solide (rapportées à Cl <sup>2</sup> ). ..... | +49 <sup>Cal</sup> , 3                    | +47 <sup>Cal</sup> , 7                    |

De part et d'autre, on a préparé les corps suivants :

|                                                         |                                                       |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Pr Cl <sup>3</sup> 7 H <sup>2</sup> O                   | •                                                     |
| Pr Cl <sup>3</sup> 6 H <sup>2</sup> O                   | Nd Cl <sup>3</sup> 6 H <sup>2</sup> O                 |
| Pr Cl <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O                     | Nd Cl <sup>3</sup> H <sup>2</sup> O                   |
| Pr Cl <sup>3</sup>                                      | Nd Cl <sup>3</sup>                                    |
| Pr Cl <sup>3</sup> 2 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> Az ? | Nd Cl <sup>3</sup> 3 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> Az |
| Pr O Cl                                                 | Nd O Cl                                               |
| Pr I <sup>3</sup>                                       | Nd I <sup>3</sup>                                     |
| Pr Br <sup>3</sup>                                      | Nd Br <sup>3</sup>                                    |

## LE CHLORURE DE SAMARIUM ;

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

Le chlorure hydraté de samarium a été préparé par Clève <sup>(1)</sup> sous la forme de grandes tables jaunes de formule  $\text{SmCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Je l'ai préparé par dissolution de l'oxyde de samarium dans la solution chlorhydrique. On l'obtient cristallisé soit par le refroidissement de sa solution aqueuse suffisamment concentrée, soit par évaporation à froid de cette même solution. Il se dépose alors en cristaux isolés bien formés qui se réunissent ensuite en une masse de gros cristaux agglomérés quand on poursuit l'évaporation. Ces cristaux se présentent sous la forme de belles tables un peu jaunes, déliquescentes, ce qui rend difficile leur étude cristallographique. Ils paraissent orthorhombiques. Examinés au microscope polarisant, en lumière parallèle, les cristaux s'éteignent suivant leur axe d'allongement. La diagonale de la face rhombe correspondant à l'extinction fait un angle voisin de  $32^\circ$  avec les côtés du losange.

J'ai effectué un dosage de samarium dans le sel obtenu et constaté qu'il correspond bien avec le sel de Clève. Le samarium se dose commodément sous forme de sulfate comme le praséodyme et le néodyme, en prenant les mêmes précautions. Le sel avait été préalablement essoré aussi soigneusement que possible.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>(Sm = 148). | Calculé<br>(Sm = 150). |
|--------------------|---------|------------------------|------------------------|
| Samarium . . . . . | 41,08   | 40,83                  | 41,15                  |

En prenant pour le poids atomique du samarium la va-

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 94.

leur 148 qui avait été indiquée par Demarçay<sup>(1)</sup> on trouve une quantité trop élevée pour le samarium; or, avec un sel aussi déliquescent, une erreur ne peut se produire que dans l'autre sens; avec la valeur ancienne  $\text{Sm} = 150$  à laquelle sont revenus les chimistes, la concordance est plus grande et l'erreur dans le sens prévu.

*Chaleur de dissolution de l'oxyde de samarium dans l'acide chlorhydrique.* — L'oxyde de samarium, préparé et soumis aux mêmes traitements que les oxydes de néodyme et de praséodyme, se dissout assez facilement dans les acides étendus, quoique, en général, un peu plus lentement que les oxydes précédents. La dissolution a été effectuée dans 500<sup>cm³</sup> de solution chlorhydrique demi-normale, vers 16°. Deux expériences avec des poids respectifs d'oxyde égaux à 1<sup>g</sup>, 308 et 1<sup>g</sup>, 542 ont donné une valeur moyenne de 94<sup>Cal</sup>, 63 par molécule d'oxyde  $\text{Sm}^2\text{O}^3$ .



En opérant avec un oxyde provenant de la calcination d'un oxalate précipité dans la solution du chlorure, j'ai obtenu 90<sup>Cal</sup> au lieu de 94<sup>Cal</sup>, 6; la comparaison de ces nombres montre la nécessité d'éviter la formation de l'oxalochlorure qui apporte de l'oxychlorure dans le produit calciné.

Cette valeur est notablement inférieure à la chaleur de dissolution des oxydes de praséodyme et de néodyme 106<sup>Cal</sup>, 2 et 105<sup>Cal</sup>, 5; elle indique immédiatement un écart plus faible entre les chaleurs de formation de l'oxyde et du chlorure et manifeste par là même une fonction basique moins accentuée.

*Poids moléculaire du sel.* — La fixation du poids moléculaire et de la formule du chlorure de néodyme<sup>(2)</sup> entraîne comme conséquence la formule des chlorures des

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1185.

(<sup>2</sup>) Voir ces *Annales*, p. 31.



métaux voisins, eu égard à l'isomorphisme des sels de même acide. J'ai tenu cependant à examiner la grandeur de l'abaissement moléculaire fourni par le sel en solution aqueuse. Deux expériences ont été effectuées en me plaçant dans les conditions indiquées par Raoult, c'est-à-dire avec des concentrations susceptibles de fournir un abaissement voisin de  $1^{\circ}$ . On sait, comme l'a montré Raoult, qu'il existe pour de semblables concentrations une relation entre la constitution du sel et l'abaissement, relation identique d'ailleurs à celle qui se retrouve pour les dissolutions infiniment étendues, mais avec un coefficient différent pour chaque radical constituant. J'ai fait deux expériences, voici les détails pour l'une de ces expériences :

|                                             |                       |
|---------------------------------------------|-----------------------|
| Eau .....                                   | 50 <sup>g</sup>       |
| Sm Cl <sup>3</sup> 6 H <sup>2</sup> O ..... | 2 <sup>g</sup> , 9625 |
| 5 <sup>g</sup> , 925 pour 100 du dissolvant |                       |
| Abaissement mesuré .....                    | 1 <sup>o</sup> , 07   |
| Abaissement moléculaire (H = 364,5) ..      | 65, 8                 |

Dans une expérience, j'ai trouvé 65, 4, soit en moyenne 65, 6. Raoult a trouvé les abaisséments moléculaires suivants pour les sels formés comme le chlorure de samarium par un radical métallique trivalent et trois radicaux acides monovalents :

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| Al Cl <sup>3</sup> .....                   | 64, 5 |
| Cr Cl <sup>3</sup> .....                   | 65    |
| (Az O <sup>3</sup> ) <sup>3</sup> Al ..... | 65, 4 |
| Sm Cl <sup>3</sup> .....                   | 65, 6 |

Si le samarium était divalent, la formule du sel serait Sm Cl<sup>2</sup> 4 H<sup>2</sup> O et l'abaissement moléculaire serait ramené à 43, 6. Or un semblable sel constitué par un radical métallique divalent et deux radicaux acides monovalents devrait fournir d'après Raoult un abaissement de  $20 \times 2 + 8 = 48$ . La concordance entre les nombres du Tableau et l'écart sensible présenté pour les deux derniers me

semblent apporter une vérification suffisante à la formule  $\text{SmCl}^3 6\text{H}^2\text{O}$ .

*Préparation et propriétés du sel anhydre.* — J'ai indiqué dans un Mémoire précédent <sup>(1)</sup> les différentes méthodes suivies pour préparer le chlorure de samarium anhydre. La quantité d'eau perdue dans la déshydratation effectuée en milieu chlorhydrique a permis de vérifier encore l'exactitude de la formule de l'hydrate  $\text{SmCl}^3 6\text{H}^2\text{O}$ . J'ai d'ailleurs eu l'occasion d'analyser plusieurs fois le chlorure de samarium préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes. Je cite les résultats de quelques-unes de ces analyses :

|               | Trouvé.             | Calculé. |
|---------------|---------------------|----------|
| Samarium..... | 58,32; 58,36        | 58,47    |
| Chlore.....   | 41,23; 41,30; 41,50 | 41,52    |

Le chlorure anhydre, qui se présente sous la forme d'une poudre faiblement jaune, peut être facilement fondu en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique; sa teinte se fonce quand la température s'élève et devient brun chocolat.

Le liquide épais qui résulte de la fusion se prend en une masse transparente de cristaux enchevêtrés de telle sorte que la surface plane du sel fondu soit remplacée par des aiguilles bien formées émergeant de la masse sur une longueur pouvant atteindre plusieurs centimètres.

L'extrémité libre de ces aiguilles présente des faces bien nettes qui n'ont pu être étudiées à cause de l'extrême déliquescence du sel.

L'ensemble de ces cristaux rappelle par son aspect, d'une manière frappante, la variété d'arragonite connue sous le nom d'*arragonite bacillaire*.

*Densité du chlorure anhydre.* — La densité a été prise dans le nitrobenzène pur en utilisant la méthode du flacon.

---

<sup>(1)</sup> Voir ces *Annales*, p. 364.

Deux expériences ont donné la valeur moyenne  $d_4^{18} = 4,465$  conduisant à 57,44 comme volume moléculaire. Le chlorure voisin de néodyme avait un volume moléculaire de 59,6.

*Température de fusion.* — J'ai effectué cette détermination en opérant comme je l'avais fait avec les chlorures anhydres précédents. La température a été trouvée sensiblement inférieure à la température de fusion des chlorures de praséodyme et néodyme; elle est voisine de  $686^\circ$ , au lieu de  $818^\circ$  et  $785^\circ$  pour les deux autres.

Jusque vers  $1000^\circ$ , la tension de vapeur du chlorure est extrêmement faible et c'est à peine si l'on obtient après 1 heure de chauffe un léger voile de sel sublimé correspondant d'ailleurs à un poids négligeable.

*Chaleur de dissolution dans l'eau.* — Le sel anhydre est très soluble dans l'eau : projeté en quantité un peu notable, il produit le bruit d'un fer chaud. J'ai effectué sa dissolution dans le calorimètre en opérant dans 50<sup>vol</sup> d'eau vers  $17^\circ$ . Deux expériences ont été faites l'une avec 3<sup>g</sup>,473 et l'autre avec 4<sup>g</sup>,1237 de substance; elles ont donné 37<sup>Cal</sup>,6 et 37<sup>Cal</sup>,2, soit une moyenne de 37<sup>Cal</sup>,4 par molécule de sel anhydre



*Chaleur de formation à partir de l'oxyde et du gaz chlorhydrique.* — En combinant les chaleurs de dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique et du chlorure dans l'eau, on peut calculer la chaleur de formation à partir de l'oxyde; je l'ai trouvée égale à 128<sup>Cal</sup>,4 :



*Solubilité dans la pyridine.* — Le chlorure anhydre de samarium est très soluble dans l'alcool absolu en formant un composé d'addition que je n'ai pas étudié. Il se dissout également dans la pyridine et un simple essai dans un tube indique immédiatement que sa solubilité est plus

grande que celle des chlorures de didyme. Quand on porte cette liqueur à l'ébullition, il se dépose aussitôt un précipité gélatineux, si bien que tout le liquide se prend en masse et qu'il devient possible de retourner le tube sans rien renverser; par refroidissement la liqueur redevient claire et limpide. Je reviendrai plus tard sur cette propriété étudiée comparativement avec les chlorures anhydres des métaux voisins.

J'ai déterminé la solubilité du sel dans la pyridine à la température ordinaire. J'ai prélevé un poids connu de la solution en équilibre avec le sel, puis j'ai dosé la quantité de samarium contenu dans la solution. 100<sup>g</sup> de la solution contiennent 6<sup>g</sup> de chlorure anhydre, autrement dit 100<sup>g</sup> de pyridine dissolvent 6<sup>g</sup>, 38 de sel.

Une autre portion de solution a été maintenue sous une cloche en présence d'acide sulfurique et l'évaporation a été arrêtée quand les parties du sel déposées sur les bords de la paroi commençaient à s'effleurir; on a ensuite dosé le samarium :

|                | Trouvé. | Calculé<br>( $\text{Sm Cl}^3 3 \text{ C}^5 \text{ H}^5 \text{ Az}$ ). |
|----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------|
| Samarium ..... | 29,7    | 30,3                                                                  |

Si l'on tient compte des difficultés que présente l'arrêt de l'évaporation au moment convenable, on peut considérer le résultat précédent comme suffisant pour caractériser l'existence de la combinaison  $\text{Sm Cl}^3 3 \text{ C}^5 \text{ H}^5 \text{ Az}$ .

La concordance entre la formule de cette combinaison et celle du néodyme en apporte en quelque sorte la confirmation.

Le chlorure de samarium ne se dissout pas sensiblement dans la quinoléine; il ne paraît pas non plus s'y combiner quand on l'abandonne pendant longtemps au contact de la base.

*Action du gaz ammoniac* (1). — L'action du gaz am-

(1) MATIGNON et TRANNOY, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 141.

moniac a été étudiée avec la collaboration de M. Trannoy. Le chlorure anhydre absorbe des quantités considérables de gaz ammoniac dès la température ordinaire en augmentant beaucoup de volume et prenant une teinte plus blanche. Le gaz ammoniac a été desséché en lui faisant traverser successivement de longues colonnes de soude fraîchement fondue suivies de colonnes remplies de sodium en filaments ou mieux encore remplies de sodium pulvérisé. La dessiccation par le sodium donne d'excellents résultats toutes les fois qu'on ne craint pas la présence de l'hydrogène dans le gaz ammoniac. J'insiste ici sur l'emploi du sodium pulvérisé comme agent de dessiccation ou même comme agent chimique dans certaines réactions. On obtient ce sodium en poudre aussi fine qu'on le désire, en le broyant à l'abri de l'humidité avec une certaine quantité de sel marin fraîchement fondu, le sodium commence par s'écraser et la pulvérisation se fait mal, puis, quand la division commence à se faire, elle progresse rapidement et fournit à la fin du sodium en poudre. On a donné ainsi au métal divisé dans un corps inerte, le sel marin, une surface considérable et par suite une puissance de dessiccation du même ordre.

M. Trannoy et moi avons étudié systématiquement les diverses combinaisons qui se forment dans cette réaction. A cet effet, nous avons laissé séjourner le chlorure dans un tube scellé avec du gaz ammoniac liquéfié préalablement bien desséché. On a laissé partir lentement l'excès de gaz à l'ouverture du tube suffisamment refroidi et déterminé par la chaleur la décomposition successive des combinaisons à leur température de dissociation sous la pression atmosphérique.

Le tube, maintenu d'abord dans le chlorure de méthyle à  $-23^{\circ}$  jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, a été porté progressivement de  $-23^{\circ}$  à  $390^{\circ}$  en maintenant la température constante quand un commencement

de dégagement d'ammoniac indiquait que l'on atteignait la température de dissociation de l'un des composés.

Les opérations ont été faites successivement dans un bain-marie, un bain d'huile et un bain de nitrates.

Le tube contenait primitivement 7<sup>g</sup>,950 de chlorure pur  $\text{Sm Cl}^3$ .

La substance ammoniacale ne perd point d'ammoniac quand on la porte lentement de  $-23^\circ$  à  $10^\circ$  (température du laboratoire); on pèse alors le tube qui la contient et l'on continue à chauffer. A partir de  $15^\circ$  le gaz ammoniac commence à se dégager en indiquant l'existence d'une combinaison dissociable sous la pression atmosphérique à cette température. Le dégagement gazeux se poursuit pendant 5 heures pour s'arrêter définitivement même lorsque la température est amenée à  $30^\circ$ . On a recueilli 1361<sup>cm³</sup> de gaz ramenés à  $0^\circ$  et 760<sup>mm</sup> et constaté une variation de poids de 1<sup>g</sup>,075. En admettant le départ de  $\text{Az H}^3$  pour  $\text{Sm Cl}^3$ , on calcule 1382<sup>cm³</sup> de gaz et une variation de poids de 1<sup>g</sup>,0538.

La même méthode a été appliquée jusqu'au départ complet du gaz ammoniac; les résultats des observations sont résumés dans le Tableau suivant :

|                        | Température<br>de<br>décomposition. | Perte de poids<br>de la substance. |          | Volume de $\text{Az H}^3$<br>recueilli. |          |
|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------------------|----------|
|                        |                                     | Trouvé.                            | Calculé. | Trouvé.                                 | Calculé. |
|                        |                                     |                                    |          | cm³                                     | cm³      |
| 2 $\text{Az H}^3$ ...  | 15- 30 <sup>0</sup>                 | 1,075                              | 1,0538   | 1361                                    | 1382     |
| 15 $\text{Az H}^3$ ... | 40                                  | 0,795                              | 0,7903   | ?                                       | 1037     |
| 3 $\text{Az H}^3$ ...  | 76- 84                              | 1,609                              | 1,5807   | 2069                                    | 2073     |
| 1 $\text{Az H}^3$ ...  | 105-115                             | 1,043                              | 1,0538   | 693                                     | 691      |
| 1 $\text{Az H}^3$ ...  | 155-260                             |                                    |          | 647                                     | 691      |
| 1 $\text{Az H}^3$ ...  | 200-210                             | 0,9928                             | 1,0538   | 648                                     | 691      |
| 1 $\text{Az H}^3$ ...  | 240-246                             |                                    |          | 630                                     | 691      |
| 1 $\text{Az H}^3$ ...  | 375-385                             | 0,483                              | 0,5269   | 661                                     | 691      |

A la température de  $385^\circ$ , des fumées sont apparues annonçant un commencement de décomposition, on

a cessé l'expérience avant le départ complet de l'ammoniac comme l'indique le dernier nombre 0,483 au lieu de 0,5269.

Le poids de la matière qui reste actuellement dans le tube a été trouvé égal à 8<sup>g</sup>,036; on y a recherché et dosé l'ammoniaque restant, soit 0<sup>g</sup>,045. Ce poids additionnel corrige exactement le poids trop faible d'ammoniac recueilli dans la dernière dissociation.

|                        |           | Trouvé. | Calculé. |
|------------------------|-----------|---------|----------|
| 1 AzH <sup>3</sup> ... | 375°-385° | 0,528   | 0,5269   |

Enfin le chlorure de samarium anhydre pèse ainsi, à la fin de l'expérience, 8<sup>g</sup>,036 — 8<sup>g</sup>,045 = 7<sup>g</sup>,991 au lieu de 7<sup>g</sup>,950 pesée initiale. La petite différence présentée par ces deux nombres peut tenir à des traces d'humidité absorbées par le chlorure pendant ces longues manipulations.

Le chlorure de samarium forme donc avec le gaz ammoniac huit combinaisons dissociables sous la pression atmosphérique à des températures voisines des températures indiquées en *t* :

|                    |                              | <i>t</i> . | T.   | Q.   |
|--------------------|------------------------------|------------|------|------|
|                    |                              |            |      | Cal  |
| Sm Cl <sup>2</sup> | Az H <sup>3</sup> .....      | 375°       | 648° | 20,7 |
|                    | 2 Az H <sup>3</sup> .....    | 240        | 513  | 16,4 |
|                    | 3 Az H <sup>3</sup> .....    | 200        | 473  | 15,1 |
|                    | 4 Az H <sup>3</sup> .....    | 155        | 428  | 13,7 |
|                    | 5 Az H <sup>3</sup> .....    | 105        | 378  | 12,1 |
|                    | 8 Az H <sup>3</sup> .....    | 76         | 349  | 11,2 |
|                    | 9,5 Az H <sup>3</sup> .....  | 40         | 313  | 10,0 |
|                    | 11,5 Az H <sup>3</sup> ..... | 15         | 288  | 9,2  |

En appliquant la loi de constance de la variation d'entropie relative aux combinaisons ammoniacales, telle qu'elle a été énoncée et vérifiée par l'un de nous (<sup>1</sup>), on déduit immédiatement de la connaissance des températures absolues de dissociation T la chaleur dégagée Q

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 103.

# LE CHLORURE DE SAMARIUM.

dans la formation de ces combinaisons à partir de 1<sup>er</sup> gaz ammoniac.

|                    |                                               |                       |                    |                        |      |
|--------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|------|
| Sm Cl <sup>3</sup> | +                                             | Az H <sup>3</sup> =   | Sm Cl <sup>3</sup> | Az H <sup>3</sup>      | +20, |
|                    | Az H <sup>3</sup> +                           | Az H <sup>3</sup> =   |                    | 2 Az H <sup>3</sup>    | +16, |
|                    | 2 Az H <sup>3</sup> +                         | Az H <sup>3</sup> =   |                    | 3 Az H <sup>3</sup>    | +15, |
|                    | 3 Az H <sup>3</sup> +                         | Az H <sup>3</sup> =   |                    | 4 Az H <sup>3</sup>    | +13, |
|                    | 4 Az H <sup>3</sup> +                         | Az H <sup>3</sup> =   |                    | 5 Az H <sup>3</sup>    | +12, |
|                    | 5 Az H <sup>3</sup> +                         | 3 Az H <sup>3</sup> = |                    | 8 Az H <sup>3</sup>    | +33, |
|                    | 8 Az H <sup>3</sup> + 1,5 Az H <sup>3</sup> = |                       |                    | 9,5 Az H <sup>3</sup>  | +15  |
|                    | 9,5 Az H <sup>3</sup> +                       | 2 Az H <sup>3</sup> = |                    | 11,5 Az H <sup>3</sup> | +18, |

On ne retrouve pas ici l'analogie si étroite entre hydrates et les combinaisons ammoniacales. Le con Sm Cl<sup>3</sup> 6 H<sup>2</sup> O n'a pas son correspondant dans la ammoniacale, Sm Cl<sup>3</sup> Az H<sup>3</sup> correspond au monohy Sm Cl<sup>3</sup> H<sup>2</sup> O préparé par l'un de nous (1).

Comme toujours, la vitesse des réactions dissoci a augmenté avec la température. A 15° et à 375 exemple, le départ de quantités égales d'ammoniac respectivement 2 heures et demie et une demi-heure

La molécule de chlorure de samarium fixe ainsi l ammoniac en dégageant l'énorme quantité de ch de 147<sup>Cal</sup>; dans les mêmes conditions le chlorure de dyme dégage 147<sup>Cal</sup>,5. Les combinaisons ammoni pour les deux chlorures ne se correspondent pas tement, on a les deux séries suivantes :

|                    |                        |                    |                      |
|--------------------|------------------------|--------------------|----------------------|
| Sm Cl <sup>3</sup> | Az H <sup>3</sup>      | Nd Cl <sup>3</sup> | Az H <sup>3</sup>    |
|                    | 2 Az H <sup>3</sup>    |                    | 2 Az H <sup>3</sup>  |
|                    | 3 Az H <sup>3</sup>    |                    | .....                |
|                    | 4 Az H <sup>3</sup>    |                    | 4 Az H <sup>3</sup>  |
|                    | 5 Az H <sup>3</sup>    |                    | 5 Az H <sup>3</sup>  |
|                    | 8 Az H <sup>3</sup>    |                    | 8 Az H <sup>3</sup>  |
|                    | 9,5 Az H <sup>3</sup>  |                    | .....                |
|                    | .....                  |                    | 11 Az H <sup>3</sup> |
|                    | 11,5 Az H <sup>3</sup> |                    | .....                |
|                    |                        |                    | 12 Az H <sup>3</sup> |

(1) *Comptes rendus*, t. XXXIV, 1902, p. 1308.



jouterai une dernière remarque. La simplicité des formules de ces combinaisons d'addition s'accorde parfaitement avec la trivalence des métaux; si ces mêmes métaux nient divalents, les composés précédents auraient des formules beaucoup plus compliquées.

L'exemple précédent démontre, une fois de plus, la possibilité des méthodes physiques pour la résolution de certains problèmes chimiques.

L'action du gaz ammoniac sur le chlorure de samarium à température plus élevée conduit à la préparation d'un nouveau chlorure de samarium, le chlorure samareux.

*Action de l'hydrogène.* — Le gaz hydrogène, qui était sans action à température élevée sur les chlorures anhydres praséodyme et de néodyme, réduit au contraire le chlorure samarique  $\text{Sm Cl}^3$  à l'état de chlorure samareux  $\text{Sm Cl}^2$ .

*Action de l'oxygène et de la vapeur d'eau.* — L'oxygène et la vapeur d'eau décomposent le chlorure de samarium en formant un oxychlorure bien cristallisé  $\text{Sm Cl O}$ . On obtient ce corps en belles lamelles brillantes micacées quand on arrête la transformation avant la fin, l'oxychlorure paraît se dissoudre dans le chlorure de samarium fondu, et cristallise par refroidissement. Quand on prend la masse par l'eau, le chlorure se dissout tandis que l'oxychlorure reste dans l'eau sous forme de paillettes argentées très brillantes. Ces paillettes sont constituées par des tables rhomboïdales et rectangulaires agissant sur lumière polarisée.

On obtient encore rapidement cet oxychlorure non cristallisé en chauffant simplement en moufle le chlorure hydraté. J'ai dosé le samarium sous forme de sulfate, l'attaque est très pénible et exige une pulvérisation préalable du produit; il est bon d'ailleurs de renouveler plusieurs fois l'attaque en procédant lentement. Tous les résultats, dans ces conditions, concordent avec la formule  $\text{Sm Cl O}$ .

|               | Trouvé. | Calculé. |
|---------------|---------|----------|
| Samarium..... | 74,40   | 74,44    |
|               | 74,21   | »        |
|               | 75,00   | »        |

Le dernier dosage a été effectué en attaquant l'oxychlorure par un mélange de carbonates alcalins, tenant compte de la partie restée inattaquée et précipitant le samarium par l'oxalate d'ammoniaque dans la partie soluble. Le samarium était définitivement pesé sous forme d'oxyde après calcination de l'oxalate.

*Action de l'acide iodhydrique.* — Le chlorure de samarium a été chauffé dans un courant de gaz iodhydrique bien pur et sec de manière à éviter autant que possible la fusion. Toutes les précautions qui avaient été prises dans le traitement semblable des chlorures de praséodyme et de néodyme ont été répétées ici.

0<sup>g</sup>,6418 de chlorure ont éprouvé les augmentations de poids suivantes :

|                           |                      | Trouvé. | Calculé. |
|---------------------------|----------------------|---------|----------|
| Après 1 heure et demie... | 0 <sup>g</sup> ,5650 | 88,03   | 107,00   |
| » ...                     | 0 <sup>g</sup> ,6553 | 102,10  | »        |

Pour activer un peu la réaction, il faut chauffer autant que possible sans atteindre la fusion. Dans le dernier traitement, une portion assez faible avait fondu à l'extrémité de la nacelle, elle a été séparée du reste de la masse avant de chauffer une troisième fois dans l'acide iodhydrique.

Après ce dernier traitement l'iodure a été analysé; on y a dosé l'iode et le samarium :

|               | Trouvé. | Calculé. |
|---------------|---------|----------|
| Iode.....     | 71,2    | 71,75    |
| Samarium..... | 28,3    | 28,24    |

Chauffé vers 800°, l'iodure est absolument noir; quand la température s'abaisse, il devient successivement rouge

lique très foncé, ensuite rouge orangé foncé et enfin à la température ordinaire orangé très clair. Les variations de teinte se reproduisent en sens inverse quand on le chauffe.

Il n'existe aucune température pour laquelle le changement de teinte soit instantané, comme le fait avait été constaté pour l'iodure de néodyme.

On peut reconnaître facilement la température à laquelle le gaz iodhydrique commence à réagir, il transforme d'abord les parties de chlorure situées à la surface en même temps que la teinte se fonce en très peu de temps.

Dans une première préparation, on avait chauffé de manière à fondre tout le produit, la transformation avait été continuée avec le mélange liquide; dans ces conditions, l'action iodurante du gaz iodhydrique se superpose une action réductrice de sorte qu'on obtient, après refroidissement, une masse fondue non homogène qui contient, quand la transformation n'est pas complète, un mélange de chlorures samarique et samareux et d'iodures samareux et samarique. Je reviendrai d'ailleurs sur cet iodure samareux.

*Action de  $H^2S$ .* — Le chlorure anhydre chauffé dans un courant de  $H^2S$  bien sec se décompose peu à peu avec formation d'acide chlorhydrique. Le produit donne d'abord un corps jaune qui se transforme ensuite en un corps brun foncé, ce corps est le sulfure de samarium. Le corps jaune intermédiaire est sans doute un sulfochlorure correspondant à l'oxychlorure. A la fin de l'expérience, on retrouve un corps brun recouvert par endroits d'une couche très mince d'un corps jaune, peut-être est-ce un oxysulfure résultant sans doute de l'intervention d'un peu d'eau. Il est en effet assez difficile d'obtenir un courant rapide et prolongé de gaz sulfhydrique sans qu'il y ait en même temps apport d'oxygène ou d'une petite quantité d'eau dont la présence finit toujours par se manifester à la langue sur des produits aussi sensibles aux moindres

# LE CHLORURE DE SAMARIUM.

traces d'humidité. 1<sup>g</sup>,8687 de chlorure ont donné à la  
de l'expérience un poids de 1<sup>g</sup>,4466.

|                                                                                                                                          | Trouvé. | Calculé<br>(Sm Cl <sup>2</sup> en Sm <sup>2</sup> S <sup>3</sup> ). |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Perte de poids . . . .                                                                                                                   | 22,58   | 22,80                                                               |
| $2 \text{ Sm Cl}_{\text{sol.}} + 3 \text{ H}_2\text{S}_{\text{gaz.}} = \text{Sm}_2\text{S}_{\text{sol.}} + 6 \text{ H Cl}_{\text{gaz.}}$ |         |                                                                     |

La perte de poids est un peu inférieure à la valeur  
théorique. Dans le corps brun ainsi obtenu on a dosé  
soufre en oxydant le sulfure par le brome en présence  
l'eau. Les dosages du soufre sont un peu faibles, on  
passe ici ce que nous avons déjà constaté avec le sulfure  
de néodyme. On a trouvé :

|                 | Trouvé. |       |       | Calculé<br>(Sm <sup>2</sup> S <sup>3</sup> ). |
|-----------------|---------|-------|-------|-----------------------------------------------|
| Soufre. . . . . | 22,47   | 23,61 | 23,68 | 24,24                                         |

On voit que le sulfure n'est pas encore tout à fait  
comme le laissait voir d'ailleurs la très mince couche de  
corps jaune qui se remarquait en certains points de la  
surface.

*Action de PH<sup>3</sup>.* — On a remplacé dans l'expérience  
précédente le gaz sulfhydrique par l'hydrogène phosphoré,  
dans le but de voir s'il serait possible d'obtenir dans ces  
conditions du phosphure de samarium. Nous ne connaissons,  
en effet, aucune donnée sur les chaleurs de formation des  
phosphures et il était difficile de se rendre compte, *a priori*,  
des chances de réussite de cette expérience. L'hydrogène  
phosphoré est préparé par la méthode de M. Fonzes-Diacon  
(<sup>1</sup>) et moi (<sup>2</sup>) avons indiquée en analysant le phosphure  
d'aluminium; on obtient ainsi un courant de gaz bien  
régulier. Deux essais ont montré qu'il n'y avait pas  
formation de phosphure dans ces conditions, mais la  
réduction du chlorure de samarium avec formation

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1314.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1391.

sel samareux; l'hydrogène phosphoré intervenant dans réaction uniquement par son hydrogène.

En résumé, j'ai étudié les principales propriétés physiques, chimiques et thermochimiques du chlorure de samarium anhydre. Je résume ces propriétés en les groupant à côté des propriétés semblables des sels de néodyme et praséodyme.

|                                                                                                                                                  | Samarium.             | Néodyme.              | Praséodyme.           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Chaleur de dissolution des oxydes dans l'acide chlorhydrique étendu.....                                                                         | 94 <sup>Cal</sup> ,6  | 105 <sup>Cal</sup> ,5 | 106 <sup>Cal</sup> ,2 |
| Densité des sels anhydres $d_4^{20}$ .....                                                                                                       | 4,465                 | 4,195                 | 4,017                 |
| Volumes moléculaires des sels anhydres.....                                                                                                      | 57,44                 | 59,60                 | 61,48                 |
| Températures de fusion des sels anhydres.....                                                                                                    | 686°                  | 785°                  | 818°                  |
| Solubilité dans 100 de pyridine vers 15°.....                                                                                                    | 6 <sup>g</sup> ,38    | 1 <sup>g</sup> ,8     | 2 <sup>g</sup> ,14    |
| Chaleurs de dissolution des sels anhydres dans l'eau....                                                                                         | +37 <sup>Cal</sup> ,4 | 35 <sup>Cal</sup> ,40 | 33 <sup>Cal</sup> ,50 |
| Chaleurs de formation des chlorures à partir des oxydes et du gaz chlorhydrique avec formation d'eau solide (rapportées à Cl <sup>2</sup> )..... | +42 <sup>Cal</sup> ,8 | 47 <sup>Cal</sup> ,7  | 49 <sup>Cal</sup> ,3  |

Enfin je donne les formules des corps préparés au cours du présent travail, avec les formules des composés analogues pour le néodyme et le praséodyme :

|                                                       |                                                       |                                                        |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Sm Cl <sup>2</sup> 6 H <sup>2</sup> O                 | Nd Cl <sup>2</sup> 6 H <sup>2</sup> O                 | Pr Cl <sup>2</sup> 7 H <sup>2</sup> O                  |
| Sm Cl <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O                   | Nd Cl <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O                   | Pr Cl <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O                    |
| Sm Cl <sup>2</sup>                                    | Nd Cl <sup>2</sup>                                    | Pr Cl <sup>2</sup>                                     |
| Sm Cl <sup>2</sup> 3 C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> Az | Nd Cl <sup>2</sup> 3 C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> Az | Pr Cl <sup>2</sup> 2 C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> Az? |
| Sm O Cl                                               | Nd O Cl                                               | Pr O Cl                                                |
| Sm I <sup>2</sup>                                     | Nd I <sup>2</sup>                                     | Pr I <sup>2</sup>                                      |
| Sm <sup>2</sup> S <sup>2</sup>                        | Nd <sup>2</sup> S <sup>2</sup>                        | Pr <sup>2</sup> S <sup>2</sup>                         |

## LE CHLORURE SAMAREUX;

PAR MM. CAMILLE MATIGNON ET E. CAZES.

Tandis que les chlorures de praséodyme et de néodyme sont irréductibles par l'hydrogène à la température de  $1000^{\circ}$  <sup>(1)</sup>, le chlorure de samarium perd lentement un atome de chlore et se transforme en un chlorure inférieur, le chlorure samareux <sup>(2)</sup>.

*Préparation par l'hydrogène.* — On opère dans un tube épais en verre d'Inna, car la réaction exige une température assez élevée pour se produire. On reconnaît que la réduction commence à la teinte noire que prend le chlorure porté à une température inférieure à son point de fusion. Si l'on cherche à ne pas s'écarter de la température de réaction commençante, le mélange des deux chlorures samareux et samarique atteint bientôt une proportion pour laquelle le point de fusion est égal ou inférieur à cette température. On ne peut donc pas éviter la fusion et, par suite, la réaction ne peut être conduite que très lentement. C'est un premier inconvénient auquel vient s'ajouter la difficulté de faire circuler, pendant 5 ou 6 heures, un courant d'hydrogène en évitant toute trace d'oxygène. Le liquide noir épais qui apparaît après la fusion bouillonne par suite du départ du gaz chlorhydrique, de sorte qu'il devient difficile d'éviter des projections quand on opère sur des quantités de matières un peu notables.

Le chlorure à réduire est placé dans une nacelle de porcelaine ou mieux dans une nacelle de platine qui peut se déformer et faciliter par suite la séparation du chlo-

---

<sup>(1)</sup> Ces *Annales*, pages 34 et 398.

<sup>(2)</sup> MATIGNON et CAZES, *Bulletin de la Société philomathique*, 9<sup>e</sup> série, t. VI, 1904, p. 269; *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 83.

*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VIII. (Juillet 1906.) 27

rure samareux des parois de la nacelle. Il vaut mieux opérer sur une quantité de chlorure assez faible à cause de la lenteur de la réduction, laquelle paraît peu éloignée des conditions limites de sa possibilité.

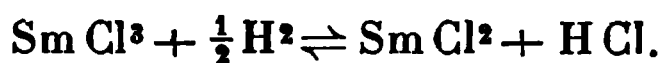
Dans une première opération, 0<sup>g</sup>,5262 de Sm Cl<sup>3</sup> ont perdu 0<sup>g</sup>,0739; dans une deuxième, 0<sup>g</sup>,2725 ont abandonné 0<sup>g</sup>,0377. Les résidus analysés ont donné les valeurs suivantes en chlore et en samarium :

|                  | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>Sm Cl <sup>2</sup> . |
|------------------|---------|-------|-----------------------------------------|
|                  | I.      | II.   |                                         |
| Chlore . . . . . | 32,12   | 32,11 | 32,12                                   |
| Samarium . . .   | 67,98   | 67,84 | 67,87                                   |

Les pertes de poids concordent également avec la transformation de Sm Cl<sup>3</sup> en Sm Cl<sup>2</sup> :

|             | Perte trouvée. | Calculée. |
|-------------|----------------|-----------|
| I. . . . .  | 14,04          | 13,82     |
| II. . . . . | 13,83          | »         |

La réaction qui, dans les conditions où elle se produit, est réversible, peut s'écrire



Dans une troisième expérience, on a obligé le gaz hydrogène chargé de gaz chlorhydrique à barboter à la sortie du tube dans un tube absorbant contenant une solution alcaline; on a reconnu que la quantité de gaz chlorhydrique produit était bien en relation avec la diminution du poids de chlorure samarique.

A cette action de l'hydrogène sur le chlorure se rattachent également les actions du phosphore d'hydrogène gazeux et du gaz iodhydrique à haute température. Ces deux gaz sont décomposés ou dissociés à température suffisamment élevée en hydrogène et vapeurs du métalloïde combiné; cet hydrogène réagit alors sur le chlorure et le réduit. Comme le phosphore ne décompose pas le chlorure, il en résulte que le phosphore d'hydrogène se com-

porte comme l'hydrogène lui-même, c'est ce qu'il a été possible de constater dans deux essais. L'acide iodhydrique transforme le chlorure en iodure avant de le réduire; si donc la température n'est pas trop élevée, il est possible de limiter là son action comme je l'ai montré; mais en chauffant davantage on obtient un mélange complexe des chlorures et iodures samareux et samariques. Si, en effet, on examine la masse fondue arrêtée avant sa complète transformation, on y distingue nettement des parties jaune clair et d'autres parties rouge brun. Ces dernières parties exposées à l'air prennent immédiatement la teinte rouge sang du chlorure samareux.

*Préparation par  $\text{AzH}^3$ .* — Nous avons pensé activer la réduction en remplaçant l'hydrogène par le gaz ammoniac. Cette substitution présente un double avantage. La vitesse de la réaction est légèrement augmentée et en outre le gaz ammoniac, liquéfié et abandonné longtemps au contact de la potasse ou de la soude fondue, présente toutes les garanties de dessiccation indispensables au maniement des chlorures anhydres des métaux rares.

Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir le chlorure dans l'hydrogène pour éviter la formation de composés d'addition avec l'ammoniaque. Le chlorure samareux reste seul dans la nacelle séparé du chlorure d'ammonium volatil :



Je cite quelques analyses du chlorure samareux ainsi préparé, en faisant remarquer qu'il est toujours difficile d'éviter la formation de traces d'oxychlorures et que la réduction complète reste encore lente avec l'ammoniaque.

|               | Trouvé. | Calculé $\text{Sm Cl}^2$ . |
|---------------|---------|----------------------------|
| Chlore.....   | { 32,6  | 32,12                      |
|               | { 32,9' | »                          |
| Samarium..... | { 65,43 | 67,87                      |
|               | { 65,01 | »                          |

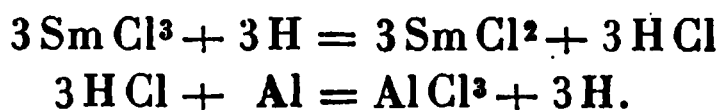


Le samarium a été isolé des liqueurs où le chlore avait été précipité en formant l'oxalate peu soluble. Ce procédé de dosage, comme nous le verrons par la suite, ne comporte pas une bien grande précision, il donne toujours des valeurs trop faibles.

*Préparation par l'aluminium.* — Nous avons cherché à améliorer la préparation de cet intéressant chlorure en enlevant l'atome de chlore par l'aluminium. Ce dernier métal n'occupe pas, il est vrai, une place aussi avantageuse dans la classification des chlorures rangés suivant la grandeur de leur exothermicité que dans la liste des oxydes ; autrement dit son affinité pour l'oxygène est relativement plus grande que pour le chlore. Néanmoins, il peut remplacer l'hydrogène avec bénéfice pour l'enlèvement du troisième atome de chlore à la molécule samarique ; car le chlorure d'aluminium est irréductible par l'hydrogène. L'expérience a vérifié ces prévisions. La volatilité du chlorure d'aluminium rend l'opération particulièrement commode :



Il reste un résidu constitué par le sous-chlorure pur si l'on emploie l'aluminium en quantité théorique et à l'état pur. Nous nous sommes servi de poudre d'aluminium fraîche et non oxydée, après l'avoir préalablement dégraissée par plusieurs digestions avec la benzine ou l'éther de pétrole, tous deux bien secs, de manière à ne pas transformer en alumine une partie de la poudre. Le mélange est toujours fortement chauffé dans un courant lent d'hydrogène sec. Si cet hydrogène réduit un peu de chlorure, l'acide chlorhydrique qui en résulte agit sur l'aluminium et l'état final est le même que s'il n'y avait pas intervention d'hydrogène :



Il reste bien entendu que le mélange de chlorure avec

### LE CHLORURE SAMAREUX.

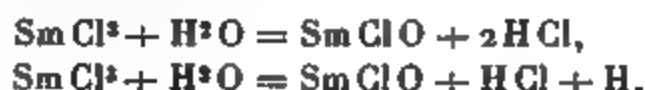
la quantité calculée de poudre d'aluminium doit être aussi intime que possible et réalisé cependant en se mettant à l'abri de toute intervention d'humidité.

Un dosage de samarium sous forme d'oxalate a donné la valeur suivante :

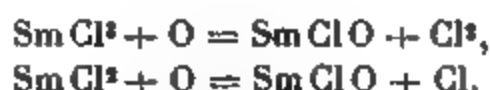
|                | Trouvé. | Calculé. |
|----------------|---------|----------|
| Samarium ..... | 66,1    | 67,8     |

Le dosage sous forme d'oxalate a toujours fourni des nombres trop faibles.

Si une petite quantité d'eau vient à pénétrer dans le tube pendant la réaction, elle détruit une quantité équivalente de chlorures samareux ou samariques en les transformant en oxychlorure.



L'oxygène introduirait les mêmes impuretés :



En fait, dans beaucoup d'opérations, on a obtenu des traces d'oxychlorure qui avaient cristallisé dans le chlorure fondu.

*Dosage du samarium dans un mélange des trois métaux praséodyme, néodyme, samarium.* — Il résulte des faits précédents que, si l'on chauffe dans l'hydrogène ou dans l'ammoniac un mélange des trois chlorures hydres de praséodyme, néodyme et samarium, ce dernier seul sera réduit et ramené à l'état de chlorure samareux. La diminution du poids après la fin de la réaction sera proportionnelle à la quantité de samarium. Il sera intéressant de voir si le gadolinium qui avoisine le samarium de l'autre côté est susceptible de fournir dans les mêmes conditions un sous-chlorure. Dans tous les cas, en combinant cette réaction avec le fractionnement de MM. Urbain et Lacombe <sup>(1)</sup> en présence du bismuth, la séparation du samarium deviendra facile.

<sup>(1)</sup> URBAIN et LACOMBE, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 104.

*Propriétés du chlorure samareux.* — Le chlorure samareux, par la fusion duquel on est toujours passé pour le préparer, se présente sous la forme d'une masse cristalline brun foncé, dont la poudre est rouge brun. Examinée au microscope, cette poudre est rouge, transparente et cristalline. Le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le chloroforme, la pyridine, etc. ne dissolvent pas le chlorure samareux. L'alcool absolu qui dissout si facilement le chlorure samarique ne dissout pas le sous-chlorure et reste sans action sur lui à la température ordinaire.

Le chlorure samareux est immédiatement soluble dans l'eau en donnant une liqueur rouge brun très foncée; cette coloration persiste et disparaît assez lentement si la liqueur n'est pas agitée en même temps qu'on aperçoit un dégagement gazeux. Si l'on agite la liqueur, la décoloration est presque immédiate.

Quand la coloration est disparue, la liqueur est trouble et contient en suspension un précipité blanc immédiatement soluble dans les acides chlorhydrique ou azotique étendus. Ainsi la disparition de la teinte foncée entraîne avec elle la formation d'un précipité et le dégagement d'un gaz. Ce gaz est de l'hydrogène. Nous avons eu l'occasion d'en faire plusieurs fois l'analyse eudiométrique.

*Première analyse.*

|                                                      |                 |
|------------------------------------------------------|-----------------|
|                                                      | cm <sup>3</sup> |
| Gaz .....                                            | 3,4             |
| Oxygène ajouté ..                                    | 2,12            |
| Après l'étincelle .....                              | 0,82            |
| Après absorption par la potasse ....                 | 0,82            |
| Après absorption par l'acide pyrogal-<br>lique ..... | 0,26            |

On en déduit :

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| Oxygène restant .....         | 0,56 |
| Oxygène combiné .....         | 1,56 |
| Hydrogène correspondant ..... | 3,12 |
| Résidu calculé .....          | 0,28 |

Le gaz est donc bien de l'hydrogène mêlé avec un peu d'air.

*Deuxième analyse.*

|                                                       |                        |
|-------------------------------------------------------|------------------------|
| Gaz.....                                              | cm <sup>3</sup><br>1,8 |
| Oxygène ajouté.....                                   | 4,9                    |
| Après l'étincelle.....                                | 4,0                    |
| Après absorption par la potasse..                     | 4,0                    |
| Après absorption par l'acide pyro-<br>gallique, ..... | résidu<br>très faible  |

On en déduit :

|                              |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Oxygène restant.....         | 4 <sup>cm<sup>3</sup></sup> , 0 |
| Oxygène combiné.....         | 0,9                             |
| Hydrogène correspondant..... | 1,8                             |
| Résidu calculé.....          | 0,0                             |

Le gaz qui se dégage est donc bien de l'hydrogène.

Quant au précipité formé, il est constitué par de la samarine soluble immédiatement dans les acides ; le chlore est tout entier dans la solution. On comprend maintenant le mécanisme du phénomène ; le chlorure samareux se dissout immédiatement dans l'eau en y donnant une solution de teinte foncée en rapport avec la coloration du sel lui-même, puis le chlorure décompose l'eau plus lentement en dégageant de l'hydrogène, tandis que les parties de la solution en contact avec lui absorbent sans doute l'oxygène. C'est du moins l'explication qui s'accorde avec la rapidité de la décoloration quand on agite à l'air la solution. On peut donc avoir simultanément les deux réactions suivantes qui conduisent au même état final :



Quand on ajoute un peu d'acide azotique à la solution rouge qui vient d'être obtenue, la liqueur se décolore immédiatement, en même temps qu'il y a dégagement de vapeurs nitreuses. On n'obtient plus le précipité de samarine qui reste dissoute à la faveur de l'acide nitrique.

l'on expose à l'air le chlorure samareux, il absorbe l'humidité de l'air, se dissout dans l'eau et la solution qui l'enveloppe lui donne rapidement une teinte rouge sang, ensuite la décomposition se produit et à la longue il reste de la samarine précipitée de la solution de chlorure samarique.

L'ammoniac se fixe à froid sur le chlorure samarique, donnant des composés d'addition qui n'ont pas été étudiés.

*Préparation de samarium pur à partir d'un mélange de praséodyme et de néodyme.* — Un mélange des trois métaux précédents peut être transformé en chlorures anhydres par l'une des méthodes exposées précédemment. Ce mélange soumis à l'action de l'hydrogène transformera le samarium en chlorure samareux, tandis que les autres seront inattaqués. On reprend maintenant par une grande quantité d'eau et au bout de la réaction, le praséodyme, le néodyme et l'oxyde du samarium se dissoudront, il restera une solution insoluble constituée par la samarine pure.

Il faut éviter que de petites quantités d'eau s'introduisent pendant la réduction et donnent des traces d'oxychlorures. Ces oxychlorures insolubles se trouveraient mêlés avec la samarine. Après la dissolution dans l'eau, mais la séparation n'est aucune difficulté, car la samarine se redissout facilement en solution acide étendue, tandis que les chlorures cristallisés sont inattaqués.

Il a été procédé à l'inconvénient de ne séparer que le tiers du praséodyme, le suivant vaut beaucoup mieux.

Comme le chlorure samareux était insoluble dans l'eau, les chlorures du didyme sont, au contraire, solubles; il suffira donc de reprendre par l'alcool le produit de la réduction du mélange des chlorures anhydres pour isoler le samarium à l'état pur.

On n'a pas essayé l'action de l'hydrogène ou du gaz carbonique étendu sur le chlorure de lanthane; mais,

d'après la détermination que j'ai faite de ses constantes thermiques, je puis affirmer à l'avance que le chlorure de lanthane est irréductible, de sorte que la présence du lanthane ne nuira pas davantage à la séparation du samarium. Dès maintenant on voit qu'en combinant la méthode de séparation précédente avec la méthode de fractionnement au bismuth indiquée par MM. Urbain et Lacombe <sup>(1)</sup>, il devient possible de séparer très rapidement le samarium de ses voisins.

J'ai l'intention, bien entendu, de développer les applications de cette méthode qui résulte immédiatement de l'existence et des propriétés d'un chlorure inférieur et de rechercher s'il existe d'autres chlorures inférieurs parmi les métaux rares.

J'ajouterai en terminant que j'ai adopté provisoirement, comme formule du chlorure samareux, la formule la plus simple,  $\text{NdCl}^2$ . Je n'ai pu trouver jusqu'ici un dissolvant me permettant d'en fixer la formule moléculaire.

L'iodure samarique est aussi facilement réductible par l'hydrogène en donnant l'iodure samareux. Je cite un dosage d'iode effectué sur le produit de la réaction :

|        | Trouvé. | Calculé. |
|--------|---------|----------|
| I..... | 62,30   | 62,87    |

L'iodure samareux donne une solution brun foncé, mais ne tirant pas sur le rouge sang, comme celle de l'iodure; abandonnée à l'air, cette solution se décolore à partir de la surface, en même temps qu'il apparaît un précipité gélatineux soluble entièrement dans les acides étendus. On retrouve ici les propriétés du chlorure samareux.

L'hydrogène, le gaz ammoniac, l'aluminium ont donc permis de préparer un nouveau type de composé du samarium, un sous-chlorure où probablement le samarium est divalent  $\text{SmCl}^2$ . C'est à ce nouveau type que se rattachent les carbures préparés par M. Moissan; dans l'ac-

(<sup>1</sup>) URBAIN et LACOMBE, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1166.

un réductrice puissante du carbone sur les oxydes de terres rares à la température du four électrique, la combinaison de l'élément rare passe à son type de composé inférieur et les carbures formés ont une formule analogue à celle des éléments divalents  $C^2Ca$ ,  $C^2Ba$ ,  $C^2Pr$ ,  $C^2Nd$ ,  $Sm$ , etc. Quand l'eau agit sur de semblables carbures, elle tend à donner de l'acétylène, avec mise en liberté d'un oxyde inférieur, lequel, à cause de ses propriétés réductrices et de son instabilité en présence de l'eau, fournit de l'hydrogène naissant qui réagit sur l'acétylène pour le transformer partiellement en carbures plus hydrogénés (<sup>1</sup>).

Certaines propriétés du métal néodyme, sur lesquelles je reviendrai par la suite, paraissent indiquer l'existence d'un sous-chlorure de néodyme plus réducteur que le précédent.

Les conditions de formation du sous-chlorure de samarium différencient nettement ce métal des autres métaux de la célite et permettent à la fois le dosage et la séparation du samarium de ces métaux voisins.

---

### LE CHLORURE DE LANTHANE;

PAR M. C. MATIGNON.

---

La préparation du sel de lanthane se fait sans difficulté. Tandis que les chlorures hydratés de praséodyme, néodyme, d'yttrium, etc. n'avaient pu être déshydratés sans perte d'acide chlorhydrique, soit en les chauffant sans précautions dans un courant de gaz chlorhydrique, soit en les calcinant avec du chlorure d'ammonium, il semble qu'on ait obtenu depuis longtemps le sel de lanthane tout

---

(<sup>1</sup>) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 595 et 924.

# LE CHLORURE DE LANTHANE.

à fait pur par les mêmes procédés (1). Nous en venons tout à l'heure les raisons.

Dans ces conditions, la transformation de l'oxyde sulfate ou du chlorure hydraté en chlorure anhydre doit se réaliser rapidement en appliquant la méthode générale de chloruration indiquée par M. Bourion et par moi-même. C'est ce qu'il a été facile de vérifier.

J'ai fait l'analyse du chlorure obtenu en y dosant le chlore par les méthodes ordinaires et le lanthane sous forme de sulfate comme je l'avais fait pour la détermination de l'élément rare dans tous les composés précédemment étudiés.

|                | Trouvé. | Calculé<br>(La = 138). |
|----------------|---------|------------------------|
| Chlore.....    | 43,5    | 43,47                  |
| Lanthane ..... | 56,4    | 56,53                  |
|                | 56,3    | »                      |

Le chlorure se dissout dans l'eau en donnant une liqueur absolument claire, ce qui constitue le caractère le plus sensible de la pureté du sel fondu. La dissolution se fait d'ordinaire toujours avec le bruit d'un fer chaud.

*Point de fusion.* — J'ai déterminé sa température de fusion en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique pendant qu'on élevait progressivement sa température. Une pince thermo-électrique plongeant dans la masse du sel permettait de suivre les variations de température. Le sel fondu reste quelque temps en surfusion puis sa température remonte au point de fusion; on cesse la surfusion à une température peu inférieure au point de fusion et remonte ensuite exactement au point de fusion. J'ai ainsi trouvé 907°.

*Densité.* — J'ai effectué deux déterminations de la

(1) MORANDER, *Journ. für prakt. Chemie*, t. XXX, 1842, p. 27.  
HERMANN, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXII, 1861, p. 385.

(2) C. MATIGNON et F. BOURION, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 631 et 760.



chlorure fondu en opérant dans le nitrobenzène méthode du flacon. Les expériences portaient 0,76 et 4<sup>g</sup>,019 de matière, elles ont conduit à la  $d_4^{18} = 3,947$ .

chlorure qui a passé par la fusion se présente en un le beaux cristaux transparents incolores, solubles alcool.

*leur de dissolution dans l'eau.* — Le sel anhydre out immédiatement dans l'eau et, par suite, la dé- ation de sa chaleur de dissolution ne présente au- ifficulté.

s deux expériences, faites vers 16°, j'ai dissous ivement 4<sup>g</sup>,035 et 3<sup>g</sup>,99 dans 400<sup>cm³</sup> d'eau et trouvé urs +31<sup>Cal</sup>,26 et +31<sup>Cal</sup>,35 pour les chaleurs de tion rapportées à  $\text{LaCl}^3 = 244,5$ . On a pour la moyenne +31<sup>Cal</sup>,30 :



comparant aux autres chlorures, on peut dresser le u suivant :

|                 |                |
|-----------------|----------------|
|                 | <sup>Cal</sup> |
| Lanthane .....  | +31,3          |
| Praséodyme..... | 33,5           |
| Néodyme.....    | 35,4           |
| Samarium .....  | 37,4           |
| Yttrium .....   | 45,3           |

*leurs de dissolution de l'oxyde de lanthane dans e chlorhydrique étendu.* — L'oxyde de lanthane a 'paré par la calcination d'un oxalate précipité dans lution d'azotate. Le résidu obtenu n'est pur que s'il soumis à une calcination prolongée à la lampe leur. Il reste toujours un peu de carbonate basique e à décomposer complètement.

ci, par exemple, des pertes de poids constatées sur hantillons différents d'oxydes obtenus par un gril- e l'oxalate au moufle. 0<sup>g</sup>,3213 d'oxyde après une tion prolongée à la lampe d'émailleur ont éprouvé

une diminution de poids de 0,0274, soit 8,53 pour 100. Un autre échantillon de 1<sup>g</sup>,969 qui avait été calciné au moufle aussi fortement que possible a été ensuite traité par un courant d'hydrogène et a éprouvé dans ces conditions une perte de 0<sup>g</sup>,1047, c'est-à-dire de 5,31 pour 100.

Pour obtenir l'oxyde pur, je l'ai soumis à une réduction par l'hydrogène purifié par le cuivre; ce gaz décompose les carbonates basiques et met l'oxyde en liberté,



Après ces traitements, la transformation en sulfate renseigne sur la pureté du produit. L'oxyde de lanthane dont je me suis servi était très blanc, avec une légère pointe de rose visible seulement dans les cavités de la masse. Pour effectuer sa dissolution dans le calorimètre, on l'a pulvérisé et tamisé soigneusement. Comme, pendant ces diverses manipulations, l'oxyde pouvait absorber du gaz carbonique et de l'eau, j'ai eu soin de chauffer à nouveau dans l'hydrogène pendant quelque temps.

J'ai dissous successivement 1<sup>g</sup>,3827 et 1<sup>g</sup>,123 d'oxyde dans 500<sup>cm</sup><sup>3</sup> de liqueur chlorhydrique semi-normale, la valeur moyenne trouvée est de 114<sup>Cal</sup>,6 à une température voisine de 16°.



Dans une première expérience faite avec un oxyde simplement calciné, j'avais obtenu 84<sup>Cal</sup>,12 au lieu de 114<sup>Cal</sup>,6; j'avais d'ailleurs constaté simultanément la production de quelques bulles gazeuses.

*Chaleur de formation du chlorure à partir de l'oxyde.* — En utilisant les deux nombres thermiques qui viennent d'être déterminés, on peut en déduire la chaleur de formation du chlorure de lanthane à partir de son oxyde et du gaz chlorhydrique



ou.



Cette quantité s'abaisse à  $+41^{\text{Cal}},2$  si on la rapporte à une quantité d'oxyde contenant un atome d'oxygène.

Il est intéressant de comparer cette valeur avec les valeurs correspondantes connues pour les autres métaux rares. On a, en effet,



|                  | Q.             | Diffé-<br>rences.   |
|------------------|----------------|---------------------|
|                  | <sup>Cal</sup> | <sup>Cal</sup>      |
| Lanthane .....   | 61,8           | } 6,5<br>2,2<br>7,3 |
| Praséodyme ..... | 55,3           |                     |
| Néodyme .....    | 53,1           |                     |
| Samarium .....   | 45,8           |                     |
| Yttrium .....    | <45,8          |                     |

Si l'on se reporte à la discussion de l'équation d'équilibre <sup>(1)</sup> de la réaction générale.



pour laquelle les valeurs de Q' n'ont pas été déterminées mais varient certainement dans le même sens que les valeurs de Q et présentent d'un terme à l'autre des différences de même ordre,

$$\frac{P_{\text{H}^2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}^2} = K,$$

on voit que, pour une même température, les valeurs de K vont en augmentant, de l'yttrium au lanthane, et par suite les pressions de vapeur d'eau qui équilibrent la pression atmosphérique de gaz chlorhydrique augmentent elles-mêmes de l'yttrium au lanthane. Par suite la déshydratation du sel de lanthane sera la plus commode à effectuer, puisque la pression de la vapeur d'eau pourra

---

<sup>(1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.*, ce Tome, p. 369.

atteindre une valeur assez grande sans que cette vapeur d'eau ne décompose le chlorure. On s'explique ainsi pourquoi le chlorure de lanthane avait pu être obtenu pur à partir de son hydrate, alors que le même procédé appliqué aux autres métaux avait toujours donné un sel souillé d'oxychlorure.

*Chaleur de formation du chlorure à partir de ses éléments.* — MM. Muthmann et Weiss (1) ont déterminé la chaleur d'oxydation du lanthane et trouvé que la molécule d'oxyde était formée avec un dégagement de chaleur de  $444^{\text{Cal}},7$  :



en combinant cette équation thermique avec la suivante :



il est facile d'en déduire la chaleur de formation du chlorure à partir de ses éléments :



soit, pour 2<sup>at</sup> de chlore,

$$175^{\text{Cal}},3.$$

Le lanthane vient ainsi se classer dans la série des oxydes et dans celle des chlorures. Les quantités de chaleur sont toutes rapportées à 1<sup>at</sup> d'oxygène et à 2<sup>at</sup> de chlore :

*Oxydes anhydres.*

|                | Cal.  |
|----------------|-------|
| Calcium .....  | 151,9 |
| Lithium.....   | 149,4 |
| Lanthane ..... | 148,2 |
| Néodyme .....  | 145   |
| Magnésium..... | 144   |
| Sodium.....    | 100,2 |
| Potassium..... | 98,2  |

---

(1) MUTHMANN et WEISS, *Ann. Lieb.*, t. CCCXXXI, 1904, p. 44.

*Chlorures anhydres.*

|                 | Cal   |
|-----------------|-------|
| Potassium.....  | 211,4 |
| Lithium .....   | 196   |
| Baryum .....    | 197,1 |
| Sodium.....     | 195,1 |
| Calcium .....   | 190,3 |
| Lanthane.....   | 175,3 |
| Néodyme .....   | 166,3 |
| Magnésium ..... | 151,8 |

lanthane vient prendre place entre le calcium et le néodyme, de sorte que dans les réactions par voie sèche où interviendront les oxydes ou chlorures précédents, les poids quantitatifs de la réaction varieront d'un métal à l'autre dans l'ordre suivant :

Ca, La, Nd, Mg.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux devront chasser le lanthane de son chlorure anhydre tandis que le lanthane chassera le magnésium en liberté dans son chlorure.

Je n'insiste pas davantage sur les conséquences multiples qui peuvent se déduire de ces nombres; elles me serviront de guide pour les recherches ultérieures et je n'ai l'occasion d'y revenir.

Je résume ainsi quelques-unes des propriétés du chlorure anhydre de lanthane établies dans le présent travail en les comparant aux propriétés semblables des chlorures de métaux voisins :

|                                                                                     | Lanthane.             | Praséodyme.           | Néodyme.              | Samarium.            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Point de fusion.....                                                                | 907°                  | 818°                  | 785°                  | 686°                 |
| Densité.....                                                                        | 3,947                 | 4,017                 | 4,195                 | 4,465                |
| dissolution dans l'eau ..                                                           | +31 <sup>Cal</sup> ,3 | 33 <sup>Cal</sup> ,5  | 35 <sup>Cal</sup> ,4  | 37 <sup>Cal</sup> ,4 |
| dissolution de l'oxyde dans le chlorhydrique étendu.                                | 114 <sup>Cal</sup> ,6 | 106 <sup>Cal</sup> ,2 | 105 <sup>Cal</sup> ,5 | 94 <sup>Cal</sup> ,6 |
| Formation à partir de l'oxyde par le gaz chlorhydrique                              |                       |                       |                       |                      |
| absorption d'eau à l'état saturé (portées à Cl <sup>2</sup> ).....                  | 53 <sup>Cal</sup> ,6  | 49 <sup>Cal</sup> ,3  | 47 <sup>Cal</sup> ,7  | 42 <sup>Cal</sup> ,8 |
| Formation à partir des chlorures correspondants rapportées à Cl <sup>2</sup> )..... | 175 <sup>Cal</sup> ,3 | ?                     | 166 <sup>Cal</sup> ,3 | ?                    |

## LE CHLORURE D'YTTRIUM.

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

L'oxyde d'yttrium, qui a servi de point de départ pour ces recherches, a été mis obligeamment à ma disposition par M. Urbain; je lui en exprime ici mes vifs remerciements. Cet oxyde se dissout facilement dans une solution chlorhydrique concentrée en formant le chlorure. Évaporé lentement de sa solution aqueuse le chlorure se sépare en prismes isolés, bien nets mais déliquescents. Ils agissent sur la lumière polarisée et produisent l'extinction à  $39^{\circ}$ - $40^{\circ}$  de l'axe d'allongement du cristal; ils paraissent être clinorhombiques. D'ailleurs, ils ressemblent aux cristaux de chlorure de samarium hydraté, avec cette différence que le samarium se présente en tables, tandis que les cristaux d'yttrium sont allongés. Le chlorure de néodyme étant clinorhombique et par suite celui du samarium, on voit que cette comparaison apporte un nouvel argument en faveur du système monoclinique pour le chlorure d'yttrium.

L'analyse de ces cristaux a montré qu'ils étaient identiques aux cristaux préparés par Clève (<sup>1</sup>)  $YCl^3 6H^2O$  :

|               | Trouvé. | Calculé.<br>(Y = 88,6). |
|---------------|---------|-------------------------|
| Yttrium. .... | 29,33   | 29,24                   |

Le dosage de l'yttrium a été dosé comme pour tous les métaux des terres rares en traitant le chlorure par l'acide

(<sup>1</sup>) CLÈVE et HÖGLUND, *Bull. de la Soc. chim.*, 2<sup>e</sup> série, t. XVIII, 1873, p. 193 et 289.

sulfurique et portant peu à peu le mélange dans un moufle jusqu'au commencement du rouge sombre. J'ai reconnu que le poids de sulfate obtenu restait constant, quelle que soit la durée de l'échauffement réalisé dans les conditions précédentes.

Le chlorure hydraté est nettement fusible à  $160^{\circ}$ , la fusion paraît commencer vers  $156^{\circ}$ ; toutefois, la détermination exacte du point de fusion est difficile, d'une part, à cause de la déliquescence du sel et, d'autre part, à cause de la difficulté de le porter rapidement à sa température de fusion sans éprouver un commencement de déshydratation.

J'ai préparé le chlorure d'yttrium anhydre, soit en déshydratant le sel hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique, soit mieux en chauffant l'oxyde ou le sel partiellement déshydraté dans un mélange de chlore et de vapeurs de chlorure de soufre (<sup>1</sup>). Je rappelle qu'en déshydratant progressivement l'hydrate à  $6\text{H}^2\text{O}$ , j'ai mis en évidence l'existence d'un monohydrate  $\text{YCl}^3\text{H}^2\text{O}$ .

Le chlorure anhydre d'yttrium fond plus facilement que les chlorures de lanthane, praséodyme, néodyme, samarium; il n'éprouve pas de changement de teinte avec la température. Fondu, il forme un liquide incolore transparent comme de l'eau et, par refroidissement, forme une masse de lamelles blanches et brillantes. Il se dissout dans l'eau en produisant le bruit d'un fer rouge.

La densité du chlorure à  $18^{\circ}$  a été trouvée égale à 2,8. J'ai déterminé sa chaleur de dissolution.  $1^{\text{g}},6857$  et  $1^{\text{g}},7541$  de sel ont été dissous vers  $16^{\circ}$  dans  $400^{\text{cm}^3}$  d'eau et ont fourni deux valeurs concordantes pour la chaleur moléculaire de dissolution,  $45^{\text{Cal}},25$  et  $45^{\text{Cal}},5$ , soit en moyenne  $45^{\text{Cal}},38$ .

Il peut être intéressant de comparer cette chaleur de

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, p. 375.

dissolution avec celle des chlorures des autres métaux rares. J'ai trouvé :

|                |       |
|----------------|-------|
|                | Cal   |
| Lanthane.....  | 31,30 |
| Praséodyme.... | 33,50 |
| Néodyme.....   | 35,40 |
| Samarium..     | 37,40 |
| Yttrium.....   | 45,38 |

Avec l'yttrium on s'éloigne des métaux alcalino-terreux pour se déplacer dans la direction des métalloïdes.

Tout d'abord, la difficulté beaucoup plus grande de déshydrater le chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique s'accorde avec cette idée : la différence entre les chaleurs de formation des oxydes et des chlorures va en diminuant du lanthane à l'yttrium et l'on sait que, pour une valeur suffisamment faible de cette différence, on passe alors des métaux aux métalloïdes.

L'ordre de volatilité des chlorures est inverse de l'ordre de ces chaleurs de formation; or, j'ai reconnu que le chlorure d'yttrium est plus volatil que les chlorures précédents. Toutes ces propriétés s'accordent parfaitement entre elles.

J'ai essayé vainement de dissoudre l'oxyde d'yttrium dans une solution chlorhydrique étendue et froide pour déterminer au calorimètre la chaleur de réaction. En employant un oxyde provenant de la calcination d'un oxalate sans oxalochlorure, il m'a été impossible d'obtenir à froid une dissolution assez rapide de cet oxyde bien tamisé pour en faire une opération calorimétrique.

Le chlorure d'yttrium anhydre se dissout abondamment dans l'alcool absolu; j'en ai profité pour effectuer une détermination ébullioscopique de son poids moléculaire.

*Première expérience.*

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| Alcool.....           | 59,4   |
| Chlorure dissous..... | 2,4828 |



Soit :

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| Alcool.....                          | 100    |
| Chlorure.....                        | 4,18   |
| Élévation du point d'ébullition..... | 0°, 27 |

En adoptant la constante 11,5 indiquée par Beckmann pour l'alcool, on en déduit pour le poids moléculaire la valeur 178.

*Deuxième expérience.*

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| Alcool.....           | 59,4   |
| Chlorure dissous..... | 4,2743 |

Soit :

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| Alcool.....                          | 100    |
| Chlorure.....                        | 7,19   |
| Élévation du point d'ébullition..... | 0°, 50 |

On en déduit 166 pour le poids moléculaire.

La moyenne des deux valeurs fournit 172.

Si, d'autre part, on détermine l'abaissement à l'origine en utilisant les deux valeurs précédentes, on trouve 192.

La formule  $YCl^3$  correspond au poids moléculaire 195, en adoptant le poids atomique 88,6 fixé par M. Urbain<sup>(1)</sup>. La formule  $YCl^2$  avec  $Y = \frac{2}{3} 88,6$  correspondrait au poids moléculaire 130.

Sans attacher beaucoup d'importance à la valeur calculée 192, qui s'accorde parfaitement avec la valeur 195, on voit que la moyenne des deux valeurs expérimentales 172 est plus proche de 195 que de 130.

Le peu de chlorure anhydre dont je disposais m'a empêché de faire des expériences plus précises avec une concentration suffisante. Je considère cependant ces résultats comme probants, étant donné d'ailleurs que la

---

(<sup>1</sup>) URBAIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XIX, 1900, p. 184.

formule du chlorure de néodyme entraîne celle du chlorure d'yttrium et qu'il ne s'agissait ici que de faire une vérification.

Le chlorure anhydre d'yttrium est très soluble dans l'alcool. J'ai déterminé sa solubilité à la température de 15° en prélevant un poids connu de la solution sirupeuse en contact avec les cristaux de la combinaison alcoolique et transformant ensuite en sulfate.

100<sup>g</sup> de la solution contiennent 37<sup>g</sup>,55 de sel anhydre et 100<sup>g</sup> d'alcool absolu dissolvent 60<sup>g</sup>,1 de chlorure. Le chlorure d'yttrium est ainsi notablement plus soluble dans l'alcool que le chlorure de néodyme.

La solution alcoolique évaporée finit par se prendre en une masse de petits cristaux formés par une combinaison d'alcool et de chlorure d'yttrium; ce composé d'addition a commencé par s'effleurir à l'air en perdant de l'alcool, puis il absorbe l'humidité et se liquéfie bientôt. Si on l'abandonne en présence d'acide sulfurique sous une cloche, il perd de l'alcool et, après quelques semaines, on a obtenu un corps dont la composition se rapprochait de  $YCl^3C^2H^6O$ . La dernière molécule d'alcool, comme la dernière molécule d'eau, paraît fixée beaucoup plus solidement au chlorure.

Mis au contact de la pyridine, le chlorure d'yttrium se dissout plus rapidement et en quantité plus grande que les chlorures de praséodyme et de néodyme. La solution obtenue, portée à l'ébullition, se trouble et forme un précipité qui se redissout par refroidissement; 10 minutes après la précipitation il ne restait plus qu'un léger louche, et le lendemain la liqueur était redevenue tout à fait claire.

J'ai déterminé la solubilité du chlorure d'yttrium dans la pyridine. 2<sup>g</sup>,1825 de la solution en équilibre avec les cristaux ont été évaporés lentement sous une cloche en présence d'acide sulfurique, et il s'est déposé de fines

aiguilles qui ont été pesées au moment où elles commencent à s'effleurir, il restait alors 0<sup>g</sup>,2896 du composé d'addition du chlorure avec la pyridine. Finalement tout l'yttrium a été transformé en sulfate, on en a dosé un poids égal à 0<sup>g</sup>,1624.

100<sup>g</sup> de la solution pyridique contiennent 6<sup>g</sup>,2 de chlorure anhydre et 100<sup>g</sup> de pyridine dissolvent 6<sup>g</sup>,5 du même sel.

Un autre dosage moins soigné m'a donné dans le voisinage de 6<sup>g</sup> pour 100<sup>g</sup> de la solution.

D'autre part, si l'on calcule le rapport du poids de la combinaison de pyridine et du chlorure au poids de chlorure, on trouve la valeur suivante :

|                                                                                                | Trouvé. | Calculé<br>$n = 3.$ | Calculé<br>$n = 2.$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------|---------------------|
| $\frac{\text{Y Cl}^3 \text{ } n \text{ C}^5 \text{ H}^5 \text{ Az}}{\text{Y Cl}^3} \dots\dots$ | 212,6   | 221                 | 181                 |

Or, comme le sel commençait à s'effleurir, on conçoit que la valeur trouvée doive être un peu inférieure à la valeur calculée. La combinaison a donc la même formule que la combinaison semblable du chlorure de néodyme  $\text{Y Cl}^3 3 \text{ C}^5 \text{ H}^5 \text{ Az}$ .

J'ai l'intention d'étudier d'une façon plus approfondie les solutions pyridiques des chlorures rares et de voir, en particulier, comment elles se comportent sous l'influence d'un courant électrique.

Le chlorure d'yttrium est un peu soluble dans la quinoléine, propriété qui n'a pas été reconnue aux chlorures de praséodyme et de néodyme. Portée à l'ébullition, la solution se décompose en formant toujours un léger dépôt gélatineux soluble par refroidissement. Le sel abandonné au contact de la quinoléine se transforme en une combinaison cristalline dont on distingue nettement les facettes brillantes; il a été toutefois impossible de l'étudier, car la quinoléine ne paraît pas pénétrer

à l'intérieur de la masse, et la transformation ne se fait que superficiellement, du moins au bout de quelques semaines.

J'ajouterai en terminant que j'ai constaté quelquefois avec l'yttrium un phénomène de volatilisation apparente extrêmement curieux et qui me paraît nouveau. Quand on évapore un peu rapidement le mélange de chlorure d'yttrium et d'acide sulfurique on peut constater dans certains cas une sublimation, en dehors du creuset, du sulfate anhydre en magnifiques cristaux.

Lorsque l'évaporation est lente, cette sublimation apparente se produit quand même sur place au fond du creuset.

Le même phénomène se manifeste d'une façon plus accentuée encore avec l'ytterbium. Je reviendrai d'ailleurs sur cet exemple curieux de volatilisation apparente que je me propose d'étudier d'une façon approfondie.

Je réunis dans le Tableau suivant un certain nombre de constantes physiques relatives au chlorure d'yttrium et aux chlorures d'autres métaux rares :

|                                                | Yttrium.               | Samarium.             | Néodyme.              |
|------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temp. de fusion du sel hydraté.                | 156°-160°              | ?                     | 126°                  |
| Temp. de fusion du sel anhydre.                | <686°                  | 686°                  | 785°                  |
| Densités du sel anhydre $d_4^{20}$ ....        | 2,8                    | 4,465                 | 4,195                 |
| Solubilité dans 100 <sup>g</sup> d'alcool vers |                        |                       |                       |
| 15°.....                                       | 60 <sup>g</sup> , 1    | ?                     | 44 <sup>g</sup> , 5   |
| Solubilité dans 100 <sup>g</sup> de pyridine,  |                        |                       |                       |
| à 15°.....                                     | 60 <sup>g</sup> , 6    | 6 <sup>g</sup> , 38   | 1 <sup>g</sup> , 8    |
| Chaleur de dissolution dans l'eau.             | +45 <sup>Cal</sup> , 4 | 37 <sup>Cal</sup> , 4 | 35 <sup>Cal</sup> , 4 |

J'ai préparé également les combinaisons nouvelles  $YCl^3H^2O$ ,  $YCl^33C^2H^5Az$ .

**LE CHLORURE D'YTTERBIUM.**

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

L'oxyde d'ytterbium qui m'a servi dans ces recherches a été mis à ma disposition par M. Urbain. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en formant une solution incolore de chlorure dont on n'a pas jusqu'ici donné la composition. Sa solution aqueuse évaporée lentement à froid abandonne de beaux cristaux incolores, transparents, déliquescents.

Ces cristaux, dont l'étude cristallographique est difficile à cause de leur déliquescence, s'éteignent en lumière polarisée parallèle à  $40^\circ$  environ de l'axe d'allongement du cristal. Ils sont très probablement clinorhombiques, et sont d'ailleurs tout à fait semblables aux cristaux de chlorure d'yttrium pour lesquels l'extinction a été reconnue également voisine de  $40^\circ$ . Nous allons voir qu'ils ont la même formule, tous deux se différencient du chlorure de samarium hydraté qui s'éteint en lumière parallèle suivant l'axe d'allongement.

Le chlorure comprimé fortement dans du papier buvard est traité par l'acide sulfurique en excès, puis le mélange est évaporé lentement et la température portée finalement au rouge sombre naissant. On obtient ainsi un état bien défini qui correspond au sulfate d'ytterbium dont le poids reste constant quand on prolonge la chauffe. L'analyse a fourni les valeurs suivantes, en adoptant pour le poids atomique de l'ytterbium la valeur 172,6 déterminée par M. Urbain <sup>(1)</sup> :

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XIX, 1900, p. 184.

|                     | Trouvé. | Calculé.<br>( $\text{Yb Cl}^3 6 \text{H}^2 \text{O}$ ). |
|---------------------|---------|---------------------------------------------------------|
| Ytterbium . . . . . | 43,95   | 44,58                                                   |
| » . . . . .         | 44,08   | »                                                       |
| » . . . . .         | 44,41   | »                                                       |
| » . . . . .         | 44,23   | »                                                       |

Pour obtenir un bon dosage, il importe d'évaporer lentement l'acide sulfurique, une évaporation rapide de ce dernier entraîne le sulfate en dehors du creuset sous la forme de cristaux très brillants. D'ailleurs, cette sublimation apparente par l'intermédiaire de l'acide sulfurique se produit toujours sur place au fond du creuset et très souvent, à la fin du dosage, on reconnaît de fines aiguilles brillantes, transparentes, formant une couronne sur la paroi du creuset avoisinant le fond; on retrouve d'ailleurs ces mêmes aiguilles dans tout le sulfate quand on l'examine au microscope. Il y a là, comme dans le cas de l'yttrium, un phénomène intéressant de volatilisation apparente par l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

Le même phénomène se produit encore avec plus de netteté dans le cas de l'erbium. Je me propose de l'approfondir pour en préciser le mécanisme; la sublimation se fait sans doute par l'intermédiaire d'un composé volatil dissociable, probablement un sulfate acide.

Le chlorure hydraté fond vers  $150^{\circ}$ – $155^{\circ}$ ; pour obtenir une valeur approchée de cette température il faut porter le sel rapidement à  $150^{\circ}$ , de manière à éviter autant que possible la déshydratation. Son point de fusion est un peu inférieur à celui de l'yttrium situé vers  $160^{\circ}$ .

La déshydratation progressive du sel dans le gaz chlorhydrique, vers  $110^{\circ}$ , conduit à l'hydrate  $\text{Yb Cl}^3 \text{H}^2 \text{O}$  :

|                                                                                           | Trouvé. | Calculé. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|
| Perte ( $\text{Yb Cl}^3 6 \text{H}^2 \text{O}$ en $\text{Yb Cl}^3 \text{H}^2 \text{O}$ ). | 24,55   | 23,25    |

L'excès de perte tient à l'emploi d'un sel imparfaitement essoré par suite de la déliquescence.

Si l'on chauffe ensuite jusqu'à 180°-200°, la dernière molécule s'en va très lentement dans des conditions où les chlorures de praséodyme et de néodyme se déshydratent facilement. Il faut donc en conclure que l'écart entre les chaleurs de formation du chlorure et de l'oxyde est plus petit que les mêmes différences pour le néodyme et le praséodyme, et plus petit même que pour l'yttrium.

D'après cette première observation dont la conséquence se généralisera sans doute, l'ytterbium doit venir se placer après l'yttrium, du côté opposé aux métaux de la cériite :

|                                                                       | Trouvé. | Calculé. |
|-----------------------------------------------------------------------|---------|----------|
| Perte ( $\text{Yb Cl}^3 \text{H}^2 \text{O}$ en $\text{Yb Cl}^3$ )... | 6,15    | 6,06     |

Le chlorure d'ytterbium est un peu moins fusible que celui d'yttrium, comme on le reconnaît en chauffant les deux chlorures parallèlement dans un même tube. La masse obtenue après fusion est cristalline, et à sa surface émergent souvent des cristaux bien formés. Le chlorure d'ytterbium est un peu volatil au-dessus de sa température de fusion, on peut le sublimer lentement et obtenir de petits cristaux très brillants.

Le chlorure anhydre se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, la dissolution dans l'eau se fait avec un grand dégagement de chaleur.

Le chlorure d'ytterbium ainsi préparé a pris une légère teinte verte qui n'appartient certainement pas au sel d'ytterbium pur; cette teinte est due à la présence, sous forme de traces, d'un corps vert foncé qui correspond sans doute au chlorure anhydre d'un autre élément l'accompagnant en très petite quantité. L'oxyde, le sulfate, le chlorure hydraté d'ytterbium étaient incolores à l'état solide comme dans leurs solutions.

Une étude cryoscopique du chlorure d'ytterbium en solution aqueuse a donné, pour une concentration correspondant à un abaissement voisin de  $1^{\circ}$ , le même abaissement que les autres chlorures étudiés, c'est-à-dire un nombre voisin de 66.

En résumé, le chlorure d'ytterbium hydraté a la même formule que le chlorure d'yttrium  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; ces deux chlorures sont certainement isomorphes. Par une déshydratation convenable, j'ai pu préparer un chlorure monohydraté,  $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , et le sel anhydre. L'ytterbium semble se placer à côté de l'yttrium, mais du côté opposé aux métaux de la célite.



## SUR LA PROPAGATION DU SON DANS LES GROS TUYAUX CYLINDRIQUES A PROPOS DES EXPÉRIENCES DE MM. VIOLE ET VAUTHIER <sup>(1)</sup>

PAR M. M. BRILLOUIN.

1. Les ondes simples qui peuvent se propager librement le long d'un tuyau cylindrique circulaire sont données par les intégrales particulières de l'équation du son

$$(1) \quad \Phi_{n,p} = A_{n,p} \cos n(\alpha - \alpha_n) J_n \left( K_p \frac{r}{R} \right) \cos(\gamma z - \theta \Omega t);$$

$n$  est un entier positif quelconque ;

$z$  est l'abscisse d'une section droite du tuyau ;

$r, \alpha$  les coordonnées polaires d'un point de cette section droite, l'origine étant au centre ;

$\Omega$  est la vitesse du son ;

---

<sup>(1)</sup> *Ann. de Chim. et Phys.*, juin 1905.



est une constante arbitraire qui définit l'intensité du son;

est la fonction de Bessel de rang  $n$  finie à l'origine.

L'équation de propagation du son

$$\Omega^2 \Delta \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}$$

blit une relation entre  $K$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$  :

$$\theta^2 R^2 = K^2 + \gamma^2 R^2,$$

i détermine  $\gamma$ , lorsque la hauteur du son ( $\theta$ ) est donnée, si que  $K$ .

C'est l'immobilité de la paroi cylindrique de rayon  $R$ , i détermine les valeurs de  $K$  par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial r} J_n(K) = 0;$$

le-ci exprime que la vitesse de l'air normale à la paroi nulle.

Le nombre  $n$  indique le nombre de plans méridiens d'aux. Le rang  $p$  de la racine  $K_p$  de l'équation (3) indique le nombre de cylindres circulaires nodaux intérieurs tuyau.

Les principales racines dont nous avons à faire usage sont données par le Tableau suivant :

TABLEAU I (1).

| $n \dots \dots$ | 0.    | 1.    | 2.    | 3.    |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 0 \dots$   | 0     | 1,84  | 3,05  | 4,20  |
| 1....           | 3,832 | 5,33  | 6,70  | 8,01  |
| 2....           | 7,015 | 8,54  | 9,96  | 11,34 |
| 3....           | 10,17 | 11,71 | 13,18 | 14,6  |
| 4....           | 13,32 | 14,86 | 16,35 | 17,8  |
| 5....           | 16,47 | 18,02 | 19,55 | 21,0  |

1) Voir LORD RAYLEIGH, *The theory of Sound*, 1878, t. II, p. 266; 6, p. 298.

J'ai changé le numérotage  $p$ , pour  $J_n$ , qui a son premier maximum origine; la régularité des racines apparaît bien mieux.

Au delà du troisième rang, les racines sont données avec une suffisante approximation par

$$(4) \quad K_{n,p} = \frac{\pi}{4}(2n + 4p + 1) - \frac{4n^2 + 3}{2\pi(2n + 4p + 1)} - \dots$$

Cette expression montre, en particulier, que  $K_{n,p}$  est un peu supérieur à  $K_{n+2,p-1}$ , mais presque égal.

2. Lorsqu'un son est émis avec une amplitude uniforme dans toute la section droite d'un tuyau, on doit prendre  $n = 0$ ,  $K = 0$ ; c'est l'onde classique

$$\Phi_0 = A \cos \theta(z - \Omega t);$$

mais, lorsque l'intensité n'est pas uniforme dans toute la section droite, il n'en est plus de même. Supposons les vitesses normales données en fonction du temps, aux divers points  $r, \theta$  de la section droite  $z = 0$ ; on devra prendre pour  $\Phi$  une somme de fonctions telles que  $\Phi_{n,p}$

$$\Phi = \sum \sum [A_{n,p} \cos n(\alpha - \alpha_n) \cos(\gamma z - \theta \Omega t) + B_{n,p} \sin n(\alpha - \beta_n) \sin(\gamma z - \theta \Omega t)] J_n \left( K_p \frac{r}{R} \right),$$

la somme double étant étendue à toutes les valeurs entières positives de  $n$ , et à toutes les racines  $K_p$  des équations (3), et déterminer les  $A$  et  $\alpha$ , les  $B$  et  $\beta$  par

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=0} = \sum \sum [A_{n,p} \cos n(\alpha - \alpha_n) \sin \theta \Omega t + B_{n,p} \sin n(\alpha - \beta_n) \cos \theta \Omega t] \gamma J_n \left( K_p \frac{r}{R} \right).$$

Si la distribution des vitesses est symétrique tout autour de l'axe, les fonctions  $J_0$  suffisent; par exemple, si la source est isotrope et centrée sur l'axe.

Si la distribution des vitesses a un plan de symétrie, les fonctions  $J_1$  sont nécessaires. Elles peuvent être suffisantes, si, en outre, la distribution des vitesses en azi-

est sinusoïdale pure, tel est le cas d'un doublet sur l'axe. Une source isotrope placée en dehors de l'axe donne une importance comparable aux fonctions  $J_0$ ,  $J_1$ ; une importance moindre à toutes les autres. Un doublet placé en dehors de l'axe donne une importance comparable aux fonctions  $J_1$  et  $J_2$ ; une importance moindre à toutes les autres, y compris  $J_0$ .

Dans la plupart des expériences de MM. Violle et Lippmann, les instruments à vent ont dû avoir leur embouchure à peu près sur l'axe du tuyau, de 3<sup>m</sup> de diamètre, l'instrumentiste se tenait debout, et le pavillon orienté dans la longueur du tuyau. L'instrument considéré seul doit donc donner presque exclusivement les ondes  $J_0$ , avec une décroissance rapide des amplitudes, correspondant aux ordres successifs  $K_1, K_2, \dots$ , jusqu'aux rangs  $p$  élevés qui donnent une circonférence nodale de rayon plus ou moins inférieur à celui du pavillon de l'instrument, et des rangs voisins de  $2p, 3p$ , etc.

Les instruments à cordes, contrebasse, basse, violoncelle, au contraire, fortement excentrés, et très loin de l'axe, sont presque isotropes. Les fonctions  $J_0, J_1, J_2$ , au moins doivent intervenir.

Il faut noter que tout ceci se rapporte à la propagation du côté que l'instrumentiste voit; mais derrière lui, soit au départ, soit au retour après une réflexion, quelle que soit la direction, les fonctions impaires  $J_1$  et surtout  $J_3, J_5, \dots$  sont prédominantes; l'instrumentiste fait obstacle, en effet, au passage du demi-diamètre vertical inférieur, tandis que sur le demi-diamètre vertical supérieur le passage est libre. Dans les expériences où l'instrumentiste est installé à l'extrémité de l'une des extrémités et regarde l'autre, il faudra distinguer les deux trajets en avant et en arrière de l'instrumentiste.

Enfin, la position de l'observateur dans le tuyau n'influence guère les résultats, moins sur ce qu'il peut entendre. S'il a l'oreille sur

l'axe du tuyau, celle-ci n'étant sensible qu'aux variations de pression, l'observateur n'entendra que ce qui revient par les ondes  $J_0$ ; car

$$J_1(0) = J_2(0) = \dots = 0.$$

S'il est assis et fortement en dehors de l'axe, il pourra entendre le retour par  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J_2$ , pourvu qu'il ne soit pas sur une ligne nodale pour la pression de l'onde correspondante. Les chances d'audition par les ondes de rang supérieur à 3 sont très faibles, à moins d'avoir l'oreille tout près de la paroi, à cause de la très lente variation de ces fonctions à partir de l'axe.

3. Pour un mouvement de l'air à  $n$  rayons nodaux et  $p$  circonférences nodales ( $K$  déterminé) dans un tuyau  $R$ , l'équation (2) donne une valeur de  $\gamma$  réelle, si la longueur d'onde est assez courte

$$(5) \quad \frac{2\pi}{\theta} < \frac{2\pi R}{K};$$

l'onde correspondante se propage.

Si, au contraire, le son est grave

$$(6) \quad \frac{2\pi}{\theta} > \frac{2\pi R}{K},$$

la valeur de  $\gamma$  fournie par l'équation (2) est imaginaire; cela veut dire que  $\cos \gamma z$  et  $\sin \gamma z$  doivent être remplacés par des exponentielles. Un son périodique durant depuis un temps infini ne se propage pas dans la conduite, s'il est trop grave; il s'y distribue à l'état permanent avec une intensité maximum dans la section source, et décroissante exponentiellement en fonction de la distance, de part et d'autre de la source.

A chaque système de lignes nodales correspond ainsi un son limite, d'autant plus aigu que le nombre de lignes nodales est plus grand; seuls les sons plus aigus que le

limite peuvent se propager. Donnons donc le Tableau des sons limites  $\lambda_{n,p}$  pour le tuyau de 3<sup>m</sup>, calculés au vu des valeurs de K, citées plus haut.

TABLEAU II. — ( $\lambda_{n,p} = 2\pi R : K_{n,p}$ ).

Longueurs d'onde limites.

| $n \dots \dots$     | 0.       | 1.    | 2.    | 3.    |
|---------------------|----------|-------|-------|-------|
| $p = 0 \dots \dots$ | $\infty$ | 5,12  | 3,09  | 2,24  |
| 1.....              | 2,46     | 1,76  | 1,40  | 1,17  |
| 2.....              | 1,34     | 1,10  | 0,95  | 0,83  |
| 3.....              | 0,925    | 0,803 | 0,715 | 0,646 |
| 4.....              | 0,705    | 0,633 | 0,576 | 0,530 |
| 5.....              | 0,570    | 0,522 | 0,482 | 0,450 |

Dans les expériences de M. Violle (1),  $\Omega = 336^m, 5$ , notes correspondantes sont donc sensiblement :

TABLEAU III (2).

Nombre de vibrations.

| .... | 0.                         | 1.                        | 2.                       | 3.                        |
|------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0..  | 0                          | 65,7 (ut <sub>1</sub> )   | 98,5 (sol <sub>1</sub> ) | 150 (ré <sub>2</sub> )    |
| 1..  | 136,5 (> ut <sub>2</sub> ) | 191 (< sol <sub>2</sub> ) | 240 (si <sub>2</sub> )   | 288 (< ré <sub>3</sub> )  |
| 2..  | 251 (< ut <sub>3</sub> )   | 306 (ré <sub>3</sub> )    | 354 (> fa <sub>3</sub> ) | 405 (> sol <sub>3</sub> ) |
| 3..  | 364 (fa <sub>3</sub> )     | 418 (sol <sub>3</sub> )   | 470 (< si <sub>3</sub> ) | 521 (ut <sub>4</sub> )    |
| 4..  | 477 (< si <sub>3</sub> )   | 531 (> ut <sub>4</sub> )  | 585 (ré <sub>4</sub> )   | 635 (< mi <sub>4</sub> )  |
| 5..  | 590 (ré <sub>4</sub> )     | 643 (< mi <sub>4</sub> )  | 700 (fa <sub>4</sub> )   | 750 (< sol <sub>4</sub> ) |

. Lorsque l'onde simple (1) est lentement variable, on

$$\Phi = \cos n(\alpha - a_n) J_n \left( K \frac{r}{R} \right) \left\{ \begin{array}{l} f_1(z, t) \cos(\gamma z - \theta \Omega t) \\ + f_2(z, t) \sin(\gamma z - \theta \Omega t) \end{array} \right\},$$

substituons dans l'équation du son, en tenant compte la relation (2).

) Loc. cit., p. 244.

) > signifie plus aigu; < plus grave; l'intervalle étant compris :  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{2}$  de ton.

Les fonctions  $f_1$  et  $f_2$  doivent satisfaire aux équations

$$(8) \quad \begin{cases} \Omega^2 \left( \frac{\partial^2 f_1}{\partial z^2} + 2\gamma \frac{\partial f_2}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f_1}{\partial t^2} - 2\theta \Omega \frac{\partial f_2}{\partial t}, \\ \Omega^2 \left( \frac{\partial^2 f_2}{\partial z^2} - 2\gamma \frac{\partial f_1}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f_2}{\partial t^2} + 2\theta \Omega \frac{\partial f_1}{\partial t}. \end{cases}$$

Les fonctions  $f_1$  et  $f_2$  doivent être déterminées par les conditions initiales et par le mode d'émission du son. Par exemple, l'air est en repos à l'origine du temps dans tout le tuyau

$$t = 0, \quad z > 0, \quad f_1(z, 0) = f_2(z, 0) = 0.$$

Le son est émis depuis  $t = 0$  dans la section source ;

Pour  $z = 0, \quad t > 0, \quad f_1(0, t)$  et  $f_2(0, t)$  sont donnés.

Ce qui est vraiment défini c'est la force extérieure qui entretient le mouvement de l'air. Posons

$$(9) \quad f(z, t) = f_1(z, t) + i f_2(z, t);$$

le facteur de l'équation (7), n° 4, est la partie réelle de

$$(10) \quad f(z, t) e^{-(\gamma z - \theta \Omega t)t}.$$

L'équation générale qui détermine le mouvement de l'air dans une région qui contient des sources est

$$-\Omega^2 \Delta \varphi + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = S(x, y, t);$$

dans une tranche cylindrique où la source est du type Bessel à  $n, p$  nodales, cette équation donne par les mêmes calculs que ci-dessus :

$$(11) \quad -\Omega^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - 2\gamma i \frac{\partial f}{\partial z} \right) + \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + 2\theta \Omega i \frac{\partial f}{\partial t} = S(z, t),$$

où  $S$  caractérise les sources, et s'annule dès que les sources cessent d'agir.

on regarde la fonction  $S(z, t)$  comme donnée; (12) détermine alors la fonction  $f$ . En dehors de la fonction  $S$  est constamment nulle; elle l'est aussi dans la région occupée par les sources, dès qu'on s'arrête.

La fonction  $f$  peut être développée en solutions

$$Ae^{-i\alpha(z-ut)},$$

hors des sources,  $\alpha$  et  $\omega$  sont liés par l'équation

$$-\Omega^2(\alpha^2 + 2\alpha\gamma) + \alpha^2\omega^2 + 2\alpha\theta\Omega\omega = 0;$$

$\alpha$  et  $\omega$  doivent être choisis positifs comme  $\gamma$  et  $\theta$ . De l'équation on tire une racine réelle positive, qui est réelle,

$$\omega = \frac{\Omega}{\alpha} \left[ -\theta + \sqrt{\theta^2 - \gamma^2 + (\gamma + \alpha)^2} \right],$$

$\omega$  est positif d'après l'équation (2). On reconnaît que cette racine est inférieure à  $\Omega$ .

Toutes les composantes de l'intensité ont une vitesse de propagation inférieure ou au plus égale à  $\Omega$ . Il y a un front d'onde au delà duquel le repos subsiste. Les composantes périodiques de l'intensité ont une vitesse de propagation différente; elles se séparent de plus en plus les unes par rapport aux autres. Elles se déforment en avançant; les ondes très courtes se propagent avec la vitesse  $\Omega$ , c'est celle du front d'onde.

Les ondes longues se propagent avec des vitesses d'autant plus grandes que leur longueur d'onde est plus grande, les ondes à très grande longueur ( $\alpha$  très petit) se propagent avec la vitesse

$$\frac{\Omega}{\alpha} \left[ -\theta + \theta \left( 1 + \frac{\alpha\gamma}{\theta^2} + \dots \right) \right] = \frac{\Omega\gamma}{\theta}.$$

## PROPAGATION DU SON DANS UN TUYAU CYL

Si donc le son de hauteur constante et d'intensité constante pendant quelque temps, d'intensité qui se propage avec la vitesse  $u$  seul entendu, tous les autres accidents étalés depuis son front jusqu'à l'arrière quelque grave défaut d'émission n'ait période de période définie et de très grande arrivera séparée.

C'est ce qu'on peut voir directement et suite que les variations d'intensité et de lentes quand l'artiste s'efforce d'émettre t Les dérivées secondes deviennent néglig équations (8) qui se réduisent à

$$\Omega^2 \gamma \frac{\partial f}{\partial z} = - \theta \Omega \frac{\partial f}{\partial t}$$

ou

$$f_1(z, t) = f_1\left(z - \frac{\gamma \Omega}{\theta} t\right),$$

$$f_2(z, t) = f_2\left(z - \frac{\gamma \Omega}{\theta} t\right).$$

Les lentes variations d'intensité et de hauteur donc avec la vitesse  $\frac{\gamma \Omega}{\theta}$ , différente de nœuds  $\frac{\theta \Omega}{\gamma}$ . Ce résultat est conforme à celui Lord Rayleigh ont établi d'une manière générale ondes douées de dispersion.

6. Ainsi il y a trois vitesses principales à considérer :

Vitesse du front de l'onde .....

Vitesse des nœuds et des ventres .....

Vitesse de l'intensité et de la hauteur .....



comme, d'après l'équation (2),  $\theta$  est plus grand que  $\gamma$ ,  
a

$$\Omega_2 < \Omega < \Omega_1.$$

Les nœuds et les ventres marchent plus vite que le front de l'onde, et vont s'y perdre; l'intensité et la hauteur restent par rapport au front de l'onde; la discontinuité du front de l'onde s'étale et s'atténue.

C'est le contraire de ce que produisent les inégalités de vitesse de propagation dues aux grandes intensités. Les variations rapides du début, *attaque du son*, se propagent évidemment avec une vitesse comprise entre  $\Omega$  et  $\Omega_2$ , d'autant moindre qu'elles sont plus lentes; la propagation précède l'attaque du son; elle sépare toutes les variations progressives d'intensité et de hauteur, qui reculent par rapport au front de l'onde, des variations très rapides qui continuent longtemps à suivre le front de l'onde. Une variation dans la hauteur, un coup de glotte, de langue, d'archet incertain ou maladroit, qui pourraient passer inaperçus près de l'artiste et dans l'onde à propagation uniforme, deviennent manifestes lorsque la propagation a séparé l'*articulation*, du son proprement dit laissé en arrière, et en fait entendre successivement et séparément toutes les hésitations et incertitudes (<sup>1</sup>).

7. Le front de l'onde arrive à une distance  $z$  à l'époque  $\Omega$ ; mais, jusqu'à l'époque  $z : \Omega_2$  ou  $\frac{\theta}{\gamma} \frac{z}{\Omega}$ , ce n'est qu'une onde confuse et sourde provenant de l'attaque du son. L'intensité sensiblement uniforme n'arrive qu'à l'époque  $\frac{z}{\Omega}$ ; elle est en retard sur le front de l'onde, de

$$\frac{z}{\Omega} \left( \frac{\theta}{\gamma} - 1 \right) = \frac{z}{\Omega} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_{n,p}^2}}} - 1 \right),$$

<sup>1</sup>) VIOLLE, *loc. cit.*, p. 211.

d'après la définition des longueurs d'onde limites du n° 3.

Lorsque le son émis (toujours du même nombre de nodales  $n, p$ ) se compose d'un son fondamental et de ses harmoniques, il résulte de la formule (10) que les harmoniques les plus aigus arrivent les premiers, presque en même temps que le front de l'onde; les harmoniques les plus graves se séparent de plus en plus jusqu'au son fondamental qui arrive le dernier, ou plutôt jusqu'au dernier harmonique qui soit plus aigu que le son limite  $\lambda_{n,p}$  relatif au nombre de nodales ( $n, p$ ) de l'onde dont il s'agit.

A chaque nombre de nodales  $n, p$  correspond ainsi une certaine succession des harmoniques du même son; lorsque le mode d'émission du son provoque la formation simultanée de plusieurs systèmes de nodales différentes, y compris le système uniforme, il arrivera à distance  $z$  la succession suivante de sons :

1° Par l'onde uniforme : le son tout entier, avec ses harmoniques, mais l'intensité de ceux-ci d'autant plus réduite qu'ils sont plus aigus.

2° Par des ondes non uniformes rangées dans l'ordre des  $\lambda_{n,p}$  décroissants; la succession des harmoniques à partir du plus aigu jusqu'à  $\lambda_{n,p}$ . Chaque groupe peut être bien séparé des autres si la distance est suffisante; mais à petite distance il peut y avoir enchevêtrement des groupes les uns dans les autres.

Comme la durée croît indéfiniment à mesure que  $\lambda$  se rapproche de  $\lambda_{n,p}$ , il pourra arriver qu'on cesse de faire attention avant l'arrivée de ces sons très voisins de la limite, ou qu'on hésite, vu le retard énorme, à les rapporter à leur véritable source. Il peut se faire aussi que les causes d'amortissement non entrées en compte dans notre théorie, agissant pendant un temps très long, éteignent les sons à propagation lente.

8. Pour un parcours d'un kilomètre dans la conduite de 3<sup>m</sup> de diamètre, dont nous avons donné plus haut les

longueurs d'onde limites  $\lambda_{n,p}$ , nous avons réuni dans le Tableau suivant les retards des sons de longueur d'onde  $0^m, 50, 1^m, 1^m, 50, 2^m, 2^m, 50$ , calculés par la formule (10) :

TABLEAU IV.

*Retard en secondes par kilomètre de parcours.*

| <i>n.</i> | <i>p.</i> | $0^m, 5.$ | $1^m.$ | $1^m, 5.$ | $2^m.$ | $2^m, 5.$ |
|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| 1         | 0         | 0,015     | 0,056  | 0,128     | 0,252  | 0,431     |
| 2         | 0         | 0,033     | 0,128  | 0,327     | 0,698  | 1,395     |
| 0         | 1         | 0,059     | 0,292  | 0,772     | 2,12   |           |
| 3         | 0         | 0,074     | 0,348  | 1,022     | 3,60   |           |
| 1         | 1         | 0,119     | 0,638  | 2,70      |        |           |
| 2         | 1         | 0,208     | 1,275  |           |        |           |
| 0         | 2         | 0,237     | 1,48   |           |        |           |
| 3         | 1         | 0,312     | 2,73   |           |        |           |
| 1         | 2         | 0,475     | 4,13   |           |        |           |
| 2         | 2         | 0,520     |        |           |        |           |
| 0         | 3         | 0,565     |        |           |        |           |
| 3         | 2         | 0,743     |        |           |        |           |

Le retard est infini pour  $\lambda = \lambda_{n,p}$  (Tableau II).

9. En se bornant aux quatre principaux termes, qui ne donnent pas de circonférences nodales, mais seulement des rayons nodaux, qui peuvent jouer un rôle selon la remarque du n° 2, on obtient aux trois distances 1400, 4415 et 5815 les retards suivants :

TABLEAU V.

*Retard à 1400<sup>m</sup>.*

| <i>n.</i> | <i>p.</i> | $0^m, 5.$ | $1^m.$ | $1^m, 5.$ | $2^m.$ | $2^m, 5.$ |
|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| 1         | 0         | 0,021     | 0,079  | 0,179     | 0,353  | 0,605     |
| 2         | 0         | 0,046     | 0,179  | 0,458     | 0,979  | 1,95      |
| 0         | 1         | 0,083     | 0,408  | 1,081     | 2,97   |           |
| 3         | 0         | 0,104     | 0,488  | 1,403     | 5,04   |           |

*Retard à 4415<sup>m</sup>.*

| <i>n.</i> | <i>p.</i> | 0 <sup>m</sup> ,5. | 1 <sup>m</sup> . | 1 <sup>m</sup> ,5. | 2 <sup>m</sup> . | 2 <sup>m</sup> ,5. |
|-----------|-----------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| 1         | 0         | 0,065              | 0,250            | 0,565              | 1,10             | 1,90               |
| 2         | 0         | 0,144              | 0,565            | 1,44               | 3,08             | 6,18               |
| 0         | 1         | 0,262              | 1,29             | 3,41               | 9,37             |                    |
| 3         | 0         | 0,328              | 1,54             | 4,52               | 15,90            |                    |

*Retard à 5815<sup>m</sup>.*

|   |   |        |       |       |       |      |
|---|---|--------|-------|-------|-------|------|
| 1 | 0 | 0,0861 | 0,329 | 0,743 | 1,47  | 2,50 |
| 2 | 0 | 0,190  | 0,743 | 1,90  | 4,06  | 8,13 |
| 0 | 1 | 0,346  | 1,70  | 4,49  | 12,35 |      |
| 3 | 0 | 0,432  | 2,02  | 5,95  | 20,95 |      |

10. *Arrivée du train d'ondes.* — Avant d'établir la comparaison avec les observations, une remarque est nécessaire. D'après la théorie, la vitesse de propagation employée pour le calcul du retard ne convient que pour la partie du train d'ondes dont l'intensité est devenue sensiblement uniforme; pour la région du maximum s'il est suffisamment étendu. Or ce maximum ne fournit pas de repère pour l'observation; le seul repère net est fourni par l'arrivée du train d'onde, c'est-à-dire par le moment où son intensité croît rapidement; quel est le retard par rapport à ce point de repère? Cela dépend de la manière dont se fait l'accroissement.

Si, après un court intervalle de temps, l'accroissement se faisait proportionnellement au temps, les dérivées secondes seraient encore nulles, dans les équations (8); la propagation serait la même que celle du maximum. Mais, si les dérivées secondes ne sont pas négligeables pendant la période variable, il en est tout autrement.

Avant l'émission du son, les amplitudes  $f_1$ ,  $f_2$  sont nulles. Au moment de l'émission, qu'on cherche à rendre

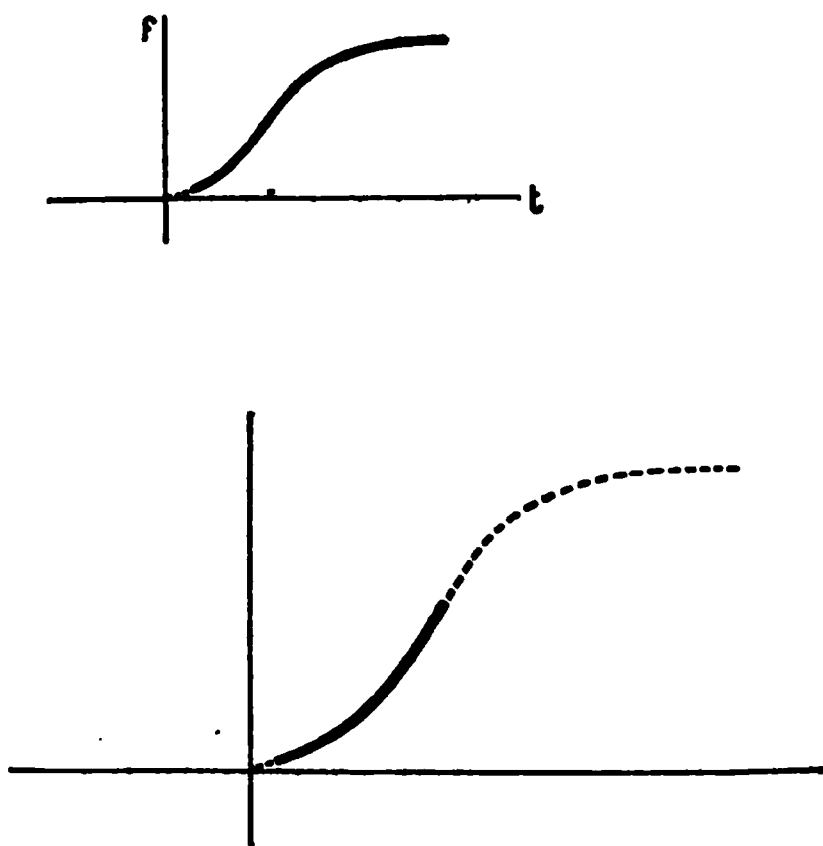
aussi nette que possible, les amplitudes commencent à croître très vite, et il y a au début une variation très rapide, équivalente à une discontinuité, qui se propage comme front d'onde avec la vitesse  $\Omega$ . Mais, très peu de temps après, l'accroissement d'amplitude se poursuit sans qu'aucune des dérivées des  $f$  soit très grande; c'est cet accroissement dont il s'agit de suivre la propagation.

Soit alors, pour  $z = 0$ ,

$$(II) \quad f_1 = a_1 t + c_1 t^2, \quad f_2 = a_2 t + c_2 t^2.$$

Ces fonctions peuvent appartenir à deux types différents suivant le signe de  $\frac{c}{a}$ , comme le représente la figure :

Fig. 1.



Soient alors, à une distance  $z$  quelconque,

$$\begin{aligned} f_1 &= a_1 t + b_1 z + c_1 t^2 + d_1 t z + e_1 z^2, \\ f_2 &= a_2 t + b_2 z + c_2 t^2 + d_2 t z + e_2 z^2. \end{aligned}$$

Les équations (8) deviennent

$$\begin{aligned} \Omega^2(2e_1 + 2\gamma b_2 + 2\gamma d_2 t + 4\gamma e_2 z) &= 2c_1 - 2\theta\Omega a_2 - 4\theta\Omega c_2 t - 2\theta\Omega d_2 z, \\ \Omega^2(2e_2 - 2\gamma b_1 - 2\gamma d_1 t - 4\gamma e_1 z) &= 2c_2 + 2\theta\Omega a_1 + 4\theta\Omega c_1 t + 2\theta\Omega d_1 z, \end{aligned}$$

et doivent être satisfaites, quels que soient  $t$ , et  $z$ . On en tire finalement

$$(12) \quad \begin{cases} f_1 = a_1 \left[ t - \left( \frac{\theta}{\gamma \Omega} - \frac{c_2}{a_1} \frac{\theta^2 - \gamma^2}{\gamma^3 \Omega^2} \right) z \right] + c_1 \left( t - \frac{\theta z}{\gamma \Omega} \right)^2, \\ f_2 = a_2 \left[ t - \left( \frac{\theta}{\gamma \Omega} + \frac{c_1}{a_2} \frac{\theta^2 - \gamma^2}{\gamma^3 \Omega^2} \right) z \right] + c_2 \left( t - \frac{\theta z}{\gamma \Omega} \right)^2, \end{cases}$$

et  $\theta^2 - \gamma^2$  est positif pour les sons dont les nœuds et les ventres se propagent.

Si  $a_1$  et  $c_1$  diffèrent de  $a_2$  et  $c_2$ , l'amplitude du mouvement représenté par  $\cos(\gamma z - n \Omega t)$  se propage avec une vitesse différente de celle du mouvement de

$$\sin(\gamma z - n \Omega t).$$

Les termes carrés se propagent tous deux avec la vitesse  $\frac{\gamma \Omega}{\theta}$ , comme le maximum d'intensité. Si, au lieu d'un développement limité aux termes du second degré, nous avons pris, pour les  $f$ , un développement plus étendu, il en eût été de même pour les termes du degré le plus élevé; mais tous les autres auraient eu des formes encore plus compliquées.

11. L'intensité est donnée par  $f_1^2 + f_2^2$ ; l'arrivée du son sera définie par le premier moment où une quelconque de ces deux fonctions cessera d'être très petite à la distance  $z$  considérée. Supposons que c'est la fonction  $f_1$ .

Supposons, en outre, que l'accroissement d'amplitude à l'origine ( $z = 0$ ) est presque proportionnel au temps, plus exactement, que  $\frac{c}{a \gamma \Omega}$  est un petit nombre.

Dans ce cas, l'arrivée du son d'intensité rapidement croissante est définie approximativement par

$$(13) \quad t = \frac{\theta}{\gamma \Omega} \left( 1 - \frac{c_2}{a_1 \gamma \Omega} \frac{\theta^2 - \gamma^2}{\theta \gamma} \right) z.$$

la fonction  $f_1$  qui arrive la première si l'on a

$$\frac{c_2}{a_1} > \frac{c_1}{a_2}.$$

ailleurs,  $\frac{c_2}{a_1}$  est positif, le retard est moindre que pour le maximum d'intensité. Le son perçu commence par être faible, et croît progressivement; l'arrivée du son fournit un repère médiocre pour l'observation, et doit donner à l'observateur l'impression qu'il ne l'a entendu et pointé trop tard; c'est pourtant dans ce cas que le début du son est arrivé trop tôt.

au contraire,  $\frac{c_2}{a_1}$  est négatif, le retard est plus grand pour le maximum d'intensité; l'intervalle entre le début du son et son maximum est moindre à l'arrivée qu'au départ; le son s'établit très vite; le repère fourni par l'arrivée du son est très net, et, pourtant, le son est arrivé trop tard.

Enfin, il peut même arriver, après un long parcours, que la formule donne un excès de retard du début par rapport au maximum d'intensité plus grand que le temps séparé ce début du maximum à la source, c'est-à-dire que le maximum arriverait avant le commencement du son entendu, rien de tel ne peut se produire; cela ne se produit que, pour ces grandes portées, la formule (13) ne donne plus une approximation suffisante.

Ainsi, suivant le mode d'attaque du son, le retard de l'arrivée du son peut être plus grand ou plus petit que le retard du maximum d'intensité. Il est plus petit, et le son perçu s'établit progressivement lorsque le son croît plus vite, comme il doit arriver dans les instruments à vent lorsqu'on force progressivement la pression; dans les instruments à corde lorsqu'on accélère progressivement le mouvement de l'archet.

au contraire, on établit dès le début la pression, ou

la vitesse de l'archet, le son est attaqué nettement sans brusquerie; le retard est égal ou supérieur à celui du maximum d'intensité.

Enfin, lorsqu'on débute par un excès de pression, ou un mouvement rapide de l'archet (*attaque nerveuse, grand détaché*), il peut arriver que le maximum coïncide pratiquement avec le début, et que le son décroisse ensuite très lentement. C'est dans ce cas seulement que le retard sera égal au retard théorique.

Remarquons enfin que les inégalités relatives sont faibles pour les sons graves voisins du son limite ( $\frac{\theta^2 - \gamma^2}{\theta\gamma}$  petit), faibles aussi pour les sons très aigus, à cause de  $\gamma$  en dénominateur, et sont par conséquent plus accusées pour un certain son intermédiaire.

13. Les remarques qui précèdent font bien comprendre l'origine des grands écarts d'une observation à l'autre, malgré la précision des pointés sur l'arrivée de l'onde.

L'erreur moyenne d'un pointé au toc n'est en effet que de  $\frac{1}{30}$  de seconde (p. 234), et, pour le son principal, le Tableau de la page 238 du Mémoire de MM. Violle et Vauthier montre bien que les pointés d'une même série concordent au moins au  $\frac{1}{10}$  de seconde; tandis que les écarts individuels, par rapport aux courbes théoriques, dépassent parfois 1 seconde et même 2 secondes.

Je reproduis ci-dessous les trois graphiques du Mémoire de MM. Violle et Vauthier, avec la courbe moyenne qu'ils en ont déduite, en y ajoutant en pointillé les quatre courbes théoriques dont le Tableau V (n° 9) donne les éléments.

Ces tracés montrent clairement l'importance prédominante de l'onde  $J_0$ , et probablement de l'onde  $J_1$ , à la plus grande distance 5815<sup>m</sup>. Aucun point ne peut être rapporté à l'onde  $J_1$ ; quelques-uns compris entre  $J_0$  et  $J_2$  paraissent former un groupe régulier; mais aucun maxi-



mun des fonctions  $J_n$  ne s'intercale entre ces deux-là. La régularité de ce groupe de points est donc l'indice d'une influence parasite systématique.

Fig. 2.

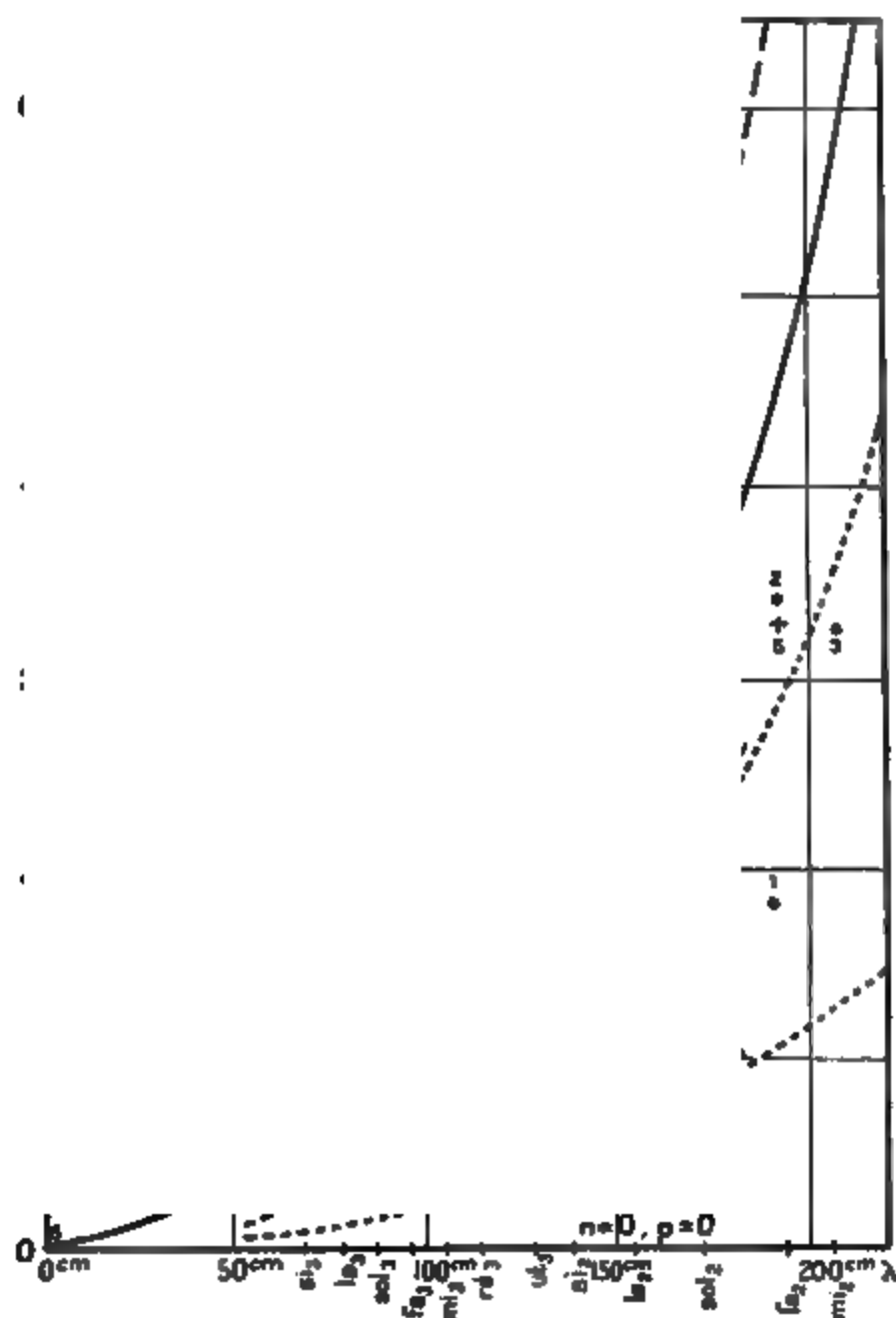


Quelques points aberrants ayant subi de grands retards aux courtes longueurs d'onde seraient attribuables à  $J_1$  avec  $p = 1$ , et peut-être à  $J_2$ .

A  $4415^m$ , les points sont beaucoup plus aberrants.

Presque tous sont sur la courbe  $J_0$ , ou entre celle-ci et la courbe  $J_2$ . Beaucoup moins nombreux sont les points extérieurs à  $J_2$ , ou entre  $J_1$  et  $J_2$ . Ici encore on serait tenté

Fig. 3.



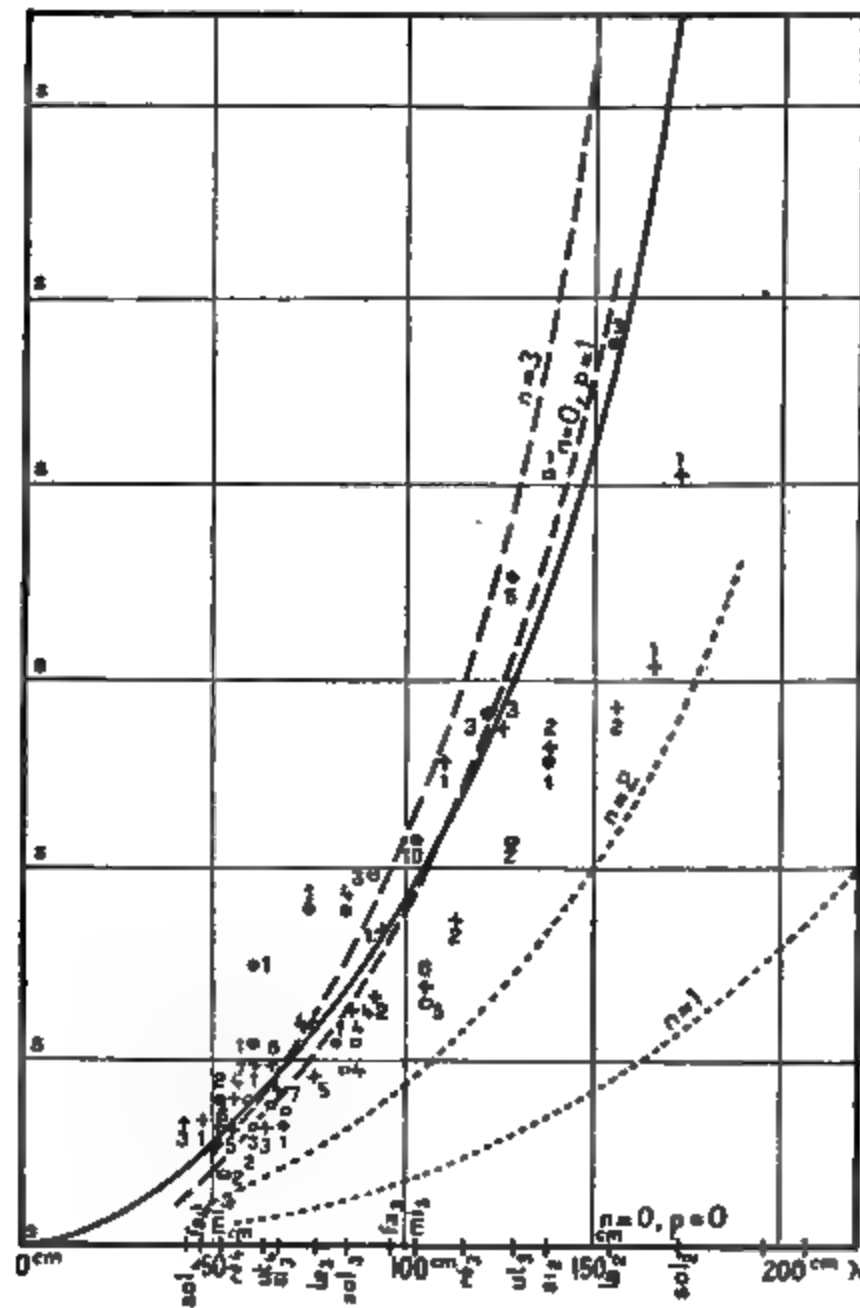
de trouver un second groupement en ligne intermédiaire entre  $J_0$  et  $J_2$ ; mais il n'y a aucune racine correspondante.

A  $1400^m$  l'irrégularité est encore manifeste, avec groupement prédominant au voisinage de  $J_0$  et de  $J_2$ .

M. BRILLOUIN.

est possible que les circonstances d'émission aient plus d'importance dans une expérience à l'onde  $J_0$ , ne autre à l'onde  $J_1$ , etc. Mais il paraît bien cer-

Fig. 4.



ie, dans chaque expérience isolée, tous les harmo-  
ont dû revenir par la même onde  $(n, p)$ ; d'autre  
a position probablement excentrée de l'observateur  
e paraît favorable qu'à la réception par les ondes

$(0, 0)$ ,  $(0, 2)$ ,  $(2, 0)$ ,  $(2, 1)$ ; aux deux distances  $1400^m$  et  $4415^m$ , l'intercalation de l'instrumentiste sur le trajet de l'onde créant un plan nodal vertical, dans lequel se trouve certainement aussi l'observateur. C'est seulement à la distance maxima  $5815^m$  que les ondes  $(1, 0)$ ,  $(1, 2)$ , etc.,  $(3, 0)$ , ont pu atteindre l'observateur.

L'éparpillement plus grand à  $4415^m$  et à  $1400^m$  qu'à  $5815^m$  me paraît mettre en pleine évidence l'influence désorganisée de l'instrumentiste placé sur le trajet de l'onde, comme je l'ai indiqué dès le début (n° 2). La définition précise de la forme des parois est une condition essentielle pour la pureté de la transmission retardée.

La nature de l'instrument qui a servi à l'émission du son ne paraît pas avoir d'influence systématique. Mais la grandeur des écarts entre les points observés et la courbe en  $J_0$  met bien en évidence l'influence du mode d'émission discutée aux n° 10, 11, 12, sur le retard à l'arrivée du train d'onde, seul observé, par comparaison avec le retard des maxima d'intensité, auquel se rapportent les courbes théoriques.

14. Une comparaison systématique du curieux phénomène observé par MM. Violle et Vauthier avec la théorie exigerait donc que l'émission des sons se fît d'une manière *connue*, suivant une loi d'accroissement, connue dans chaque cas en fonction du temps; ou bien que, par quelque artifice d'expérimentation, on réussisse à noter non l'arrivée du train d'ondes, mais le passage de son maximum, ce qui ne paraît guère susceptible de précision.

Mais cette condition n'est pas la seule; il faut en outre définir la position de la source dans la section droite, et celle de l'observateur, de manière à savoir par quelle onde s'effectue la propagation. Des diaphragmes convenablement perforés, d'après la distribution théorique des lignes nodales de la section droite du tuyau, placés au voisinage

de l'instrument et de l'observateur, permettraient de donner une prédominance marquée à l'un des types d'onde à volonté.

Malheureusement, les circonstances favorables se rencontreront difficilement. Le poli de la paroi et l'absence de cavités latérales sont indispensables pour la propagation lointaine du son. Dans un voyage récent au tunnel du Simplon (avril 1906), j'avais espéré pouvoir faire quelques observations à ce sujet; mais j'ai dû constater que, même pour le bruit du train, le son ne porte guère au delà de 200<sup>m</sup>; ce qui est probablement dû surtout au ballast de la voie. Seuls les aqueducs paraissent convenables pour ce genre d'expériences.

15. *Résonance de la conduite.* — Revenons à la formule (12), qui donne la vitesse de propagation de l'amplitude élémentaire. Si la valeur de  $\gamma$  donnée par l'équation (2) est imaginaire, la vitesse de propagation  $\omega$  donnée par l'équation (12) est complexe,

$$\omega = \frac{\Omega}{\alpha} (-\theta + \sqrt{\theta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\gamma'i}) = \omega_1 + i\omega_2$$

en posant

$$\gamma = i\gamma'.$$

Cela veut dire que, dans l'expression de l'amplitude élémentaire, il y a deux facteurs : l'un, exponentiel à exposant réel,  $e^{-\alpha\omega_2 t}$ , correspond à l'extinction du son en fonction du temps, sur place; l'autre,  $e^{-i\alpha(z-\omega_1 t)}$ , correspond à une propagation avec la vitesse définie  $\omega_1$ . Bien que rapides, les variations d'amplitude sont cependant énormément plus lentes que la période du son; les  $\alpha$  sont donc très petits par rapport à  $\theta$ , et aussi à  $\gamma$  ou  $\gamma'$  qui est de même ordre que  $\theta$ , pour une conduite de quelques mètres seulement de diamètre, d'après l'équation (2) et les valeurs des  $K_{n,p}$ .

On a donc approximativement

$$\omega_1 = \Omega \frac{\alpha}{\theta} \left( \frac{1}{2} + \frac{\gamma'^2}{\theta^2} \right), \quad \omega_2 = \frac{\Omega \gamma'}{\theta}.$$

Le coefficient d'amortissement sur place est exactement le même que pour l'amplitude de l'onde éternelle; mais, tandis que les nœuds et les ventres ne se propagent pas, l'amplitude de l'onde émise pendant un temps limité se propage avec la vitesse  $\omega_1$ , très petite par rapport à la vitesse de propagation du son, dans le rapport compris entre  $\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\theta}$  et  $\frac{3}{2} \frac{\alpha}{\theta}$ , et le rapport  $\frac{\alpha}{\theta}$  a pour plus grande valeur, dans le développement de l'*amplitude en série* de Fourier, le rapport de la période du son au temps pendant lequel il a été émis.

De là provient bien évidemment la double impression décrite ainsi par MM. Violle et Vauthier (p. 211) :

« Lorsqu'un son est émis à l'intérieur du tuyau, il s'entend encore, après que l'émission a cessé, sous forme de résonance plus ou moins prolongée, tandis que le son même paraît s'enfuir dans le tuyau. » (Violle, p. 212.)

« Cette résonance prend un éclat et une durée remarquables sur le *ré*<sub>2</sub> et sur le *ré*<sub>4</sub>; pendant que le son émis s'éloigne, elle se prolonge fortement plusieurs secondes avec des renforcements périodiques donnant l'impression de battements très lents. Les autres notes, même les plus voisines, telles que l'*ut*<sub>2</sub> et le *mi*<sub>2</sub>, n'offrent point une résonance aussi prolongée ni aussi énergique. »

La théorie fait prévoir ces résonances pour les sons limites, puisque ce sont les seuls dont l'intensité ne se propage pas. Ces sons sont réunis dans le Tableau III; le fait que la résonance n'ait été observée que pour un petit nombre d'entre eux semble indiquer que les subdivisions nodales correspondant aux autres ne se produisaient pas; mais il est curieux que les sons observés ne se rap-

tent qu'à  $J_0$  ou  $J_1$ , même en tenant compte de la distance marquée aussi sur  $sol_1$ ,  $la_1$  et sur  $sol_4$ . La position excentrée, tant de l'instrumentisme que de l'observateur, correspondait vraisemblablement à peu près aux conférences nodales 2, 4, etc. et, par conséquent, supplantait les sons correspondants. Ces conférences ont pour rayon  $R \frac{K_{n',p'}}{K_{n,p}}$ , soit  $0^m,82$  pour  $K_{0,2}$  et  $0^m,43$ ,  $0^m,79$ ,  $1^m,13$  pour  $K_{0,4}$ ; tandis que, pour  $K_{0,3}$ , les rayons sont  $0^m,55$  et  $1^m,05$ .

Quant aux battements lents, il est possible qu'ils procèdent du retour simultané par  $J_0$  et  $J_1$ , dont certains limites sont très voisins,  $ré_4$ ,  $si_3$ , etc., ou par  $J_1$  et  $J_2$ ,  $ut_4$ ).

6. La très lente propagation de l'intensité des sons près d'un son limite fournit l'explication du bruit qui accompagne la marche d'un convoi dans un tunnel (ou même dans une tranchée). Parmi tous les bruits dus au frottement et aux roulements, ceux qui diffèrent peu des sons limites du tunnel encombré par le convoi, tout en étant un peu plus graves, peuvent avoir une vitesse de propagation d'intensité très peu différente de celle du convoi. Pour chaque gabarit de tunnel et à chaque gabarit de wagons correspondrait donc un bruit capable de suivre le train, composé de sons distincts les uns des autres, sans rapport harmonique d'ailleurs, tous un peu plus graves que les sons limites, d'autant plus que la marche du convoi est plus rapide. Tous les autres sons abandonnent le convoi, soit à l'avant, soit à l'arrière. Pour que le convoi ne soit pas bruyant, il faudrait donc éviter la production de sons près des sons limites, et surtout des sons limites les plus graves.

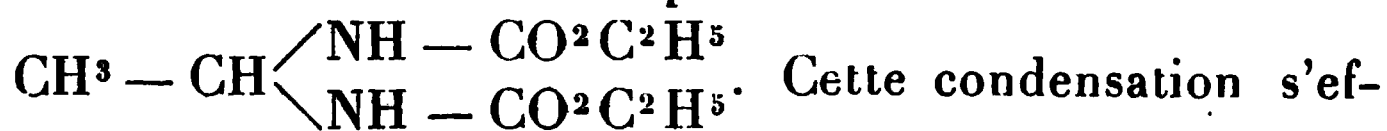
RÉCHERCHES SUR LES URÉIDES.

PREMIER MÉMOIRE.

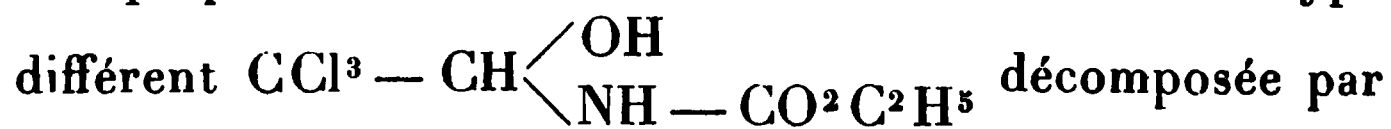
ACTION DE L'URÉTHANE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE  
ET SES DÉRIVÉS;

PAR M. L.-J. SIMON.

On connaît depuis longtemps des produits de condensation de l'uréthane avec les aldéhydes. Nencki (*D. ch. G.*, t. VII, 1874, p. 160) a montré que l'aldéhyde éthylique s'unissait avec l'uréthane pour donner la combinaison



Cette condensation s'effectue par simple mélange des deux constituants, mais elle est singulièrement facilitée par la présence d'une quantité même très petite d'acide chlorhydrique. Le produit est stable au sein de l'eau et peut cristalliser par refroidissement de sa solution chaude; il est au contraire décomposé en uréthane et aldéhyde lorsqu'on le chauffe avec les acides étendus. Bischoff (*D. ch. G.*, t. VII, 1874, p. 628) a obtenu la même combinaison par l'action de l'uréthane sur l'acétal en présence d'acide chlorhydrique. Il a préparé avec le chloral une combinaison d'un type



différent décomposée par l'eau en ses constituants.

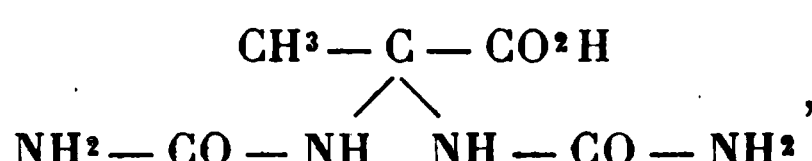
Enfin Hantzsch plus récemment (*D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 1249) a reconnu que l'uréthane pouvait également se condenser avec les aldéhydes aromatiques en présence d'éthylate de sodium et il a obtenu avec l'acide glyoxylique  $\text{CO}^2 \text{H} - \text{COH}$ , soit en le chauffant avec





lique et son sel de potassium sont stables en présence de l'eau. Il y a entre cette stabilité vis-à-vis de l'eau et l'impossibilité de la synthèse directe un caractère corrélatif qu'il m'a paru intéressant de souligner quoiqu'il ne paraisse pas général, si l'on s'en rapporte aux faits observés sur ce même domaine par les auteurs cités plus haut.

Ces observations m'ont conduit <sup>(1)</sup> à rechercher et à isoler un produit du même type de condensation avec l'urée, l'acide homoallantoïque



sur lequel l'eau a une action décomposante tout à fait analogue qui avait empêché Grimaux de l'apercevoir dans ses recherches classiques sur la synthèse des uréides.

Le pyruvate d'éthyle se combine <sup>(2)</sup> comme l'acide lui-même sans intervention d'un condensant avec l'urée et fournit alors l'éther homoallantoïque qui n'est pas plus stable que l'acide lui-même en présence de l'eau, fidèle en ceci à la corrélation signalée plus haut.

La même suggestion m'a conduit <sup>(3)</sup> à examiner l'action de l'eau sur l'acide allantoïque, dérivé de l'allantoïne, et à caractériser la présence d'acide glyoxylique et d'urée dans la solution aqueuse réalisant ainsi la dernière transition entre l'acide urique et l'acide glyoxylique. Bien que les résultats de ces études ne soient pas consignés dans le présent travail, mais seront l'objet de Mémoires ultérieurs, je crois bon de les signaler dès maintenant, par suite de l'importance que doivent avoir à mon sens ces réactions d'équilibre dans les processus biologiques auxquels sont intéressés les diurétiques.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 587.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 372.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 425.

## ACTION DE L'URÉTHANE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

On introduit dans l'acide pyruvique pur ( $1^{\text{mol}}$ ) un poids de d'uréthane ( $2^{\text{mol}}$ ); on observe tout d'abord une solution partielle accompagnée d'un abaissement très sensible de température. A un certain moment le tout se prend en masse et la température remonte. On complète la solution en chauffant légèrement jusqu'aux environs de  $40^{\circ}$  et l'on abandonne à soi-même. Le lendemain on voit qu'il s'est déposé sur les parois du vase et sur le fond quelques touffes de cristaux prismatiques. Ce dépôt augmente peu à peu. Quelques jours après on décante l'eau. Le solide est broyé avec de l'eau, essoré, lavé à l'eau et séché à froid sur papier ou assiette poreuse, finalement dans le vide sec. Les eaux mères et les eaux de lavage évaporées doucement à feu nu ne tardent pas à donner signe de cristallisation : on met alors sous un cloche à l'ébullition où tout se prend en masse. On traite ce produit comme le dépôt principal et finalement on obtient un excellent rendement du produit pur, l'acide diuréthane-pyruvique, dont la genèse correspond à l'équation indiquée plus haut.

Voici les résultats de quelques opérations :

45<sup>g</sup> d'acide et 90<sup>g</sup> d'uréthane ont donné en produit pur 60<sup>g</sup> au bout de 2 jours et 125<sup>g</sup> en tout.

100<sup>g</sup> d'acide ont donné de même 310<sup>g</sup> au bout de 4 jours et 433<sup>g</sup> en tout.

30<sup>g</sup> d'acide ont donné de même 250<sup>g</sup> au bout de 11 jours et 283<sup>g</sup> en tout.

On a négligé dans ces évaluations les eaux mères finales qui sont assez abondantes des expériences II et III. Si l'on compte le rendement le nombre de molécules d'acide com-

biné pour 100 d'acide total, ces rendements sont pour les expériences citées :

|      |    |       |         |            |      |
|------|----|-------|---------|------------|------|
| I.   | 47 | après | 2 jours | et en tout | 98,5 |
| II.  | 55 | »     | 4       | »          | 77   |
| III. | 68 | »     | 11      | »          | 77   |

*Remarques.* — 1° Le mélange qui se prend en masse dès le début de l'opération est constitué par l'association de cristaux d'uréthane et du produit de condensation déjà formé : on s'en rend compte déjà par l'aspect hétérogène de la masse cristalline.

Dans une opération (Exp. III) j'ai laissé ce mélange se réchauffer spontanément : il s'est alors fluidifié de nouveau peu à peu, mais la fluidification n'a pas été complète; il est resté au fond du vase un dépôt d'acide diuréthane-pyruvique tandis qu'à la surface surnageait un excès d'uréthane en gros cristaux. Deux jours après le dépôt inférieur avait notablement augmenté; le dépôt supérieur avait diminué, mais il n'était complètement disparu que le lendemain, et, quant au premier, il continue à s'accroître lentement pendant 8 à 10 jours. Cette expérience montre en même temps que la réaction est immédiate à la température ordinaire, mais qu'elle ne s'y complète que lentement.

2° On broye et on lave les premiers dépôts à l'eau : il faut se garder d'employer l'alcool. Celui-ci dissout abondamment le produit cherché et ne le restitue qu'après évaporation. En outre, l'alcool réagit peu à peu sur l'acide pyruvique libre pour l'éthérifier, le pyruvate d'éthyle ne se condense pas dans ces conditions avec l'uréthane et se volatilise sans réagir. On aurait donc à subir pour l'obtention une perte de temps et une perte de matière.

L'éther n'est pas non plus un bon auxiliaire pour le lavage, comme on s'en rend compte par l'odeur fortement pyruvique du produit qu'il permet d'obtenir.

ne opération où l'on avait employé ce solvant, de ont donné au bout de 5 jours 100<sup>g</sup> de produit. nt, 44 pour 100.

in, bien que l'eau soit le meilleur agent de lévi- faut bien observer dès maintenant qu'en pré- au l'acide diuréthanepyruvique ne se précipite

t sous cloche, à vide, en présence d'acide sulfu- e dissolution de 50<sup>g</sup> d'uréthane dans 100<sup>g</sup> d'eau e on a ajouté 25<sup>g</sup> d'acide pyruvique. 4 jours u a presque entièrement disparu et rien ne cris- core : 2 jours après apparaissent quelques cris- : lendemain tout est pris en masse : c'est l'acide epyruvique pur.

une autre expérience on a opéré en présence antité d'eau plus faible encore. On dissout 20<sup>g</sup> e dans 5<sup>g</sup> d'eau à une température inférieure l'on ajoute 10<sup>g</sup> d'acide pyruvique pur, ce qui ne élévation de température notable. On aban- soi-même à l'air libre : comme au bout de 5 jours 'est encore déposé, on introduit sous une cloche t 3 jours après tout est pris en masse. Il suffit ur empêcher le dépôt de l'acide diuréthanepyr- une quantité d'eau inférieure à la sixième partie : total de ses composants : uréthane et acide e.

employant les substances réagissantes en propor- moléculaire le produit formé est toujours le même, excès d'acide pyruvique et le rendement d'environ 100.

acide pyruvique et 50<sup>g</sup> d'uréthane ont ainsi donné roduit pur après cristallisation dans l'alcool.

il est presque évident de dire que l'agitation la réaction en accélérant la formation du dépôt n le produise dans la première phase, soit par la

suite. La dimension des cristaux varie suivant les conditions.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE DIURÉTHANEPYRUVIQUE.

L'acide diuréthanepyruvique ainsi obtenu est un corps blanc, très bien cristallisé, qu'on obtient par refroidissement de sa solution alcoolique chaude ou mieux par évaporation à froid de ses solutions alcoolique ou étherée en jolis cristaux brillants. Il est très soluble également dans l'acétone et un peu moins dans le chloroforme; il est assez soluble dans l'acide acétique pour qu'on ait pu faire dans ce solvant une détermination cryoscopique. Il fond à  $139^{\circ}$  et reste facilement et longtemps en surfusion.

*Analyse, cryoscopie, titrage.*

- I. 0,2943 ont donné par combustion 0,4706 de  $\text{CO}^2$  et 0,1752 de  $\text{H}^2\text{O}$ .
- II. 0,3112 ont donné par combustion  $29^{\text{cm}^3},45$  de N,  $t = 16,66$ ,  $p = 764$ .
- III. 1,2595 ont abaissé de  $0^{\circ},45$  la température de congélation de  $48^{\circ},28$  d'acide acétique.
- IV. 0,6706 ont abaissé de  $0^{\circ},25$  la température de congélation de  $51^{\circ},77$  d'acide acétique.
- V. 3,5379 neutralisent en présence de phtaléine  $28^{\text{cm}^3},9$  de KOH ( $\theta = 0,498$ ).
- VI. 10,2312 neutralisent en présence de phtaléine  $46^{\text{cm}^3},75$  de KOH ( $\theta = 0,882$ ).

|             |                      | Trouvé. |       |      |     |     |     |
|-------------|----------------------|---------|-------|------|-----|-----|-----|
|             | Calculé<br>pour 100. | I.      | II.   | III. | IV. | V.  | VI. |
| C . . . . . | 43,54                | 43,61   | »     | »    | »   | »   | »   |
| H . . . . . | 6,45                 | 6,61    | »     | »    | »   | »   | »   |
| N . . . . . | 11,29                | »       | 11,29 | »    | »   | »   | »   |
| M . . . . . | 248                  | »       | »     | 225  | 220 | 247 | 248 |

Soumis à l'action de la chaleur l'acide fond à  $139^{\circ}$  lorsqu'il est absolument pur et sec, puis vers  $180^{\circ}$  il distille

L.-J. SIMON.

huileux qui se concrète par refroidissement : éthane. Sous pression réduite les choses se passent de la même manière : l'acide abandonne environ la moitié de l'éthane qu'il renferme et il reste dans le ballon une masse gommeuse dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

Le diuréthanepyruvique se dissout à une douce chaleur dans l'anhydride acétique sans qu'il se produise de coloration. Au bout de quelques jours il se fait une cristallisation : c'est l'acide inaltéré.

Il est également soluble dans l'acide sulfurique concentré : en projetant sur glace on ne recueille plus de précipitation, du produit initial ni d'aucun autre. Pendant, en faisant réagir l'acide pyruvique sur le diuréthane en solution sulfurique ou la solution aqueuse de diuréthane sur une solution sulfurique d'acide pyruvique, on a pu obtenir une substance cristallisée sous l'alcool, infusible, mais décomposable à 156°, elle l'analyse a fourni les résultats suivants :

|                      |                         |                                   |
|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Donné par combustion | 0,3867 de $\text{CO}_2$ | et 0,0973 de $\text{H}_2\text{O}$ |
| "                    | 8 $\text{cm}^3$ N       | $t = 15^\circ$ $p = 768$          |
| "                    | 17 $\text{cm}^3$ , 2 N  | $t = 16^\circ$ $p = 768$          |

Correspond à

Pour 100.

|        |           |
|--------|-----------|
| C..... | 48,15     |
| H..... | 4,93      |
| N..... | 6,70 6,93 |

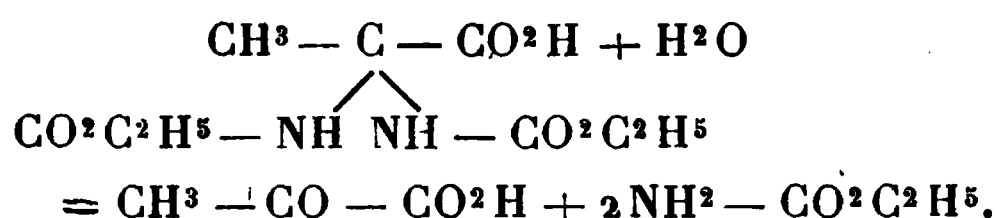
#### ACTION DE L'EAU.

Le diuréthanepyruvique est insoluble dans l'eau ; cette insolubilité dans sa préparation pour la séparation de l'excès des constituants dont il est alors

Lorsqu'on le met en suspension dans l'eau avec de la phthaléine et qu'on fait tomber goutte à

goutte une liqueur alcaline titrée, il s'y dissout et la phtaléine, tout d'abord colorée par l'alcali, se décolore. La coloration ne persiste que lorsque a disparu le dernier grain d'acide en suspension. En d'autres termes, si l'on agite quelques instants un excès de cet acide avec une solution alcaline et qu'on filtre l'excès, la solution est neutre à la phtaléine. Au surplus, la potasse employée équivalant exactement au poids d'acide employé.

Cependant cet acide, insoluble dans l'eau, lui communique au bout de peu de temps à froid une réaction acide à l'héliantine; maintenu à son contact il disparaît peu à peu. Cette disparition est due non pas à une dissolution, mais à une véritable décomposition dans le sens de l'équation



C'est sans doute l'acide pyruvique qui communique à l'eau sa réaction acide; il est facile de prouver sa présence au moyen de la coloration bleue qu'il fournit après addition d'ammoniaque avec le nitroprussiate de sodium. On peut également le caractériser au moyen de sa phénylhydrazine par addition de chlorhydrate de phénylhydrazine ou même de phénylhydrazine, bien que le dépôt d'hydrazone soit alors moins immédiat.

Quant à l'uréthane, il suffit d'extraire à l'éther la solution aqueuse pour en récupérer une partie en nature et le spécifier alors par ses propriétés [point de fusion, transformation en cyanate<sup>(1)</sup> par la potasse alcoolique].

1° *Cette décomposition par l'eau froide est assez lente.*

---

(<sup>1</sup>) Ce cyanate peut être lui-même caractérisé par la coloration bleue qu'il donne sur le chlorhydrate d'hydroxylamine et le chlorure ferrique.



maintient l'acide en excès au contact de 100<sup>cm³</sup> pendant 10 heures environ, et l'on titre la solution moyen d'une solution titrée de potasse; la neuvième exige 14<sup>cm³</sup>,05 d'une solution de titre 0,499. On obtient en 1<sup>h</sup>,74 d'acide décomposé en 10 heures l'eau. La solution neutre extraite à l'éther a quelques centigrammes d'uréthane.

Mise dans un tube bouché 5<sup>g</sup> d'acide et 20<sup>g</sup> d'eau; de temps en temps le mélange; peu à peu il disparaît, au bout de 10 jours, tout est disparu. On peut dire, par proportionnalité, que dans ce délai l'acide décompose 25<sup>g</sup> d'acide. La vitesse à l'heure de décomposition serait donc de 0<sup>g</sup>,105 environ, chiffre d'ordre de grandeur que 0<sup>g</sup>,174 qu'on déduirait de l'expérience précédente. Cette vitesse est trop faible pour valoir l'exactitude du raisonnement qui m'a permis de conclure à l'insolubilité de l'acide dans l'eau. La faible expérience de titration et le volume d'eau sont pas suffisants pour permettre la mise en évidence d'une quantité appréciable d'acide pyruvique. Il n'y a pas de toute évidence que le titrage alcalimétrique peut fournir aucun renseignement sur la décomposition de la molécule d'acide diuréthane pyruvique; il n'est pas exactement une d'acide pyruvique.

Avant de quitter l'expérience actuelle, remarquer que la solution obtenue placée dans un dessiccateur au-dessus d'acide sulfurique restitue intégrale-ment quelques jours l'acide diuréthane pyruvique initial; à cet égard, une observation superficielle ne permet pas de distinguer ce phénomène d'une dissolution; mais lors que l'examen de la solution nous a montré qu'il s'agit d'une décomposition.

*La décomposition s'accélère notablement si la température s'élève.*

On chauffe dans un tube à essai l'acide en pré-

sence d'eau, il disparaît très vite et l'acide pyruvique peut être facilement caractérisé dans la liqueur.

D'autre part, rien ne se dépose par refroidissement.

On met en suspension dans 100<sup>cm³</sup> d'eau 1<sup>g</sup>,672 d'acide diuréthane pyruvique, c'est-à-dire à peu près le même poids qui a disparu en 10 heures dans la première expérience : il disparaît en quelques minutes à peine si l'on tiédit en présence du même volume d'eau. J'ai vérifié dans cette expérience que le titrage ne devait pas être influencé par la décomposition : utilisé pour la neutralisation 13<sup>cm³</sup>,40 (KOH,  $\theta = 0,5$ ), calculé 13<sup>cm³</sup>,48. La solution alcaline, extraite à l'éther, a fourni 0<sup>g</sup>,18 d'uréthane, environ le cinquième de ce que pouvait fournir l'acide initial. La solution aqueuse additionnée de la quantité d'acide sulfurique titré équivalente à la potasse utilisée est extraite à l'éther en vue d'isoler l'acide pyruvique, mais on n'a rien pu extraire. Pour se rendre compte de cet insuccès il suffit de tenir compte du coefficient de partage de l'acide pyruvique entre l'éther et l'eau, qui est de  $\frac{1}{8}$  environ. Un volume d'éther égal à celui de la solution aqueuse n'aurait donc pu enlever que 0<sup>g</sup>,08 d'acide.

β. L'eau chaude dissout donc l'acide plus vite que l'eau froide; il va de soi que, pour dissoudre dans des temps égaux des quantités croissantes de substance, il faut élever de plus en plus la température. A l'étuve la moindre trace d'humidité provoque une décomposition de la substance solide, qui est alors manifestée par la perception de l'odeur très caractéristique de l'acide pyruvique. Il est impossible d'opérer ainsi la dessiccation parfaite de l'acide diuréthane pyruvique sans le souiller corrélativement des produits de sa décomposition. Bien plus, si l'on prolonge la chauffe, l'eau pourra provoquer la décomposition d'une quantité notable d'acide jusqu'à quinze fois son poids; les constituants liquides à cette température pourront entraîner en solution une nouvelle portion de sub-

, et le tout pourra être absorbé par le corps porcelaine ou papier sur lequel l'échantillon a été déposé. On peut encore s'expliquer par cette action de l'eau la raison de cette observation que l'acide incomplet desséché fond notablement au-dessous de son point de fusion et qu'il reste aussi facilement en surfusion. À la suite de ces remarques on pouvait se demander si la solution aqueuse, l'acide diuréthanepyruvique complètement dissocié, ou bien si une portion de cette substance insoluble dans l'eau pure n'était pas maintenue en solution par les produits de décomposition d'une autre substance, ou seulement par l'une d'entre eux; en d'autres termes, si la dissolution n'était que partielle. Je me suis efforcé pour avoir quelques renseignements à cet égard d'appliquer la méthode cryoscopique en opérant de la manière suivante :

Dans une quantité constante (30<sup>g</sup>) d'eau pure (point de congélation 0°) j'introduisais des quantités variables d'acide et je laissais entrer en dissolution en quelques minutes en agitant sans prolonger la chauffe. C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats inscrits dans le Tableau suivant.

Dans la dernière expérience seulement, on a chauffé au voisinage de l'ébullition la solution déjà effectuée à température inférieure.

Poids moléculaire calculé de l'acide non dissocié 170 et, pour l'acide complètement dissocié en trois parties, le tiers, c'est-à-dire 83.

| Numéro<br>de<br>l'expérience. | Poids<br>de<br>la substance. | Abaissement<br>du point<br>de congélation. | Poids<br>moléculaire. |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| I. ....                       | 0,3752                       | 0,14                                       | 170                   |
| II. ....                      | 0,7924                       | 0,305                                      | 164,5                 |
| III. ....                     | 1,1886                       | 0,56                                       | 134                   |
| IV. ....                      | 1,5276                       | 1,02                                       | 95                    |
| V. ....                       | 1,9014                       | 1,43                                       | 84                    |
| VI. ....                      | 0,7761                       | 0,38                                       | 129                   |

De ces données, on peut conclure que :

1° La solution la plus concentrée qu'il a fallu chauffer au voisinage de l'ébullition est complètement dissociée (V);

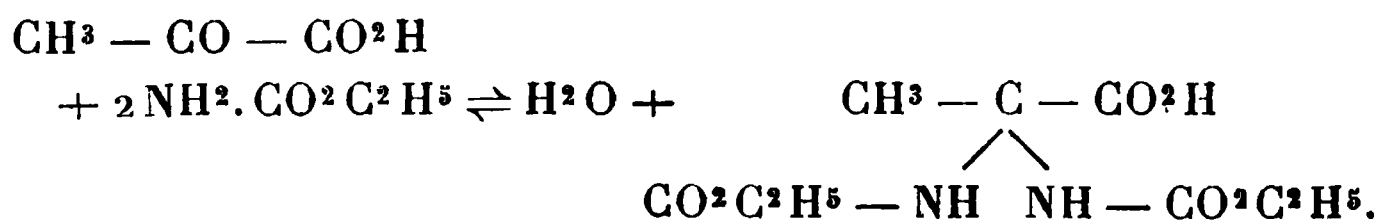
2° Pour les solutions plus étendues réalisées à des températures inférieures la dissociation est incomplète, et d'autant moins complète que la solution est plus diluée (I, II, III, IV); pour les solutions les plus diluées la dissociation paraît telle que, pour une molécule dissociée, il en subsiste une non dissociée maintenue en dissolution par les produits de dissociation de la première (I, II);

3° Pour des concentrations voisines la dissociation croît lorsque la température de dissolution s'élève (compar. II et IV); corrélativement la dissociation peut être voisine pour des concentrations différentes obtenues à des températures différentes (compar. III et VI);

4° Pour que la dissociation soit complète il ne suffit pas que la température ait été portée jusqu'à la température de l'ébullition (VI), il faut encore que la concentration soit suffisante (V).

En résumé, si l'on ne tenait pas compte de l'influence de la température, on arriverait à cette conclusion paradoxale que la dissociation croît avec la concentration et, au surplus, même en en tenant compte, la complication du phénomène ne permet pas d'aboutir à une interprétation décisive.

En envisageant tout ce qui précède relativement à l'action de l'eau, on est cependant dans l'obligation de considérer la réaction qui aboutit à la formation de l'acide diuréthanepyruvique comme une réaction d'équilibre comparable à l'éthérification d'un acide ou d'une aldéhyde par un alcool,



gie devient encore plus pressante si l'on tient la limite qui doit être commune aux deux réactions. Je ne me suis pas proposé de déterminer actuellement la limite de l'une ou l'autre; mais, des faits dans ce qui précède, on peut tirer à cet égard quelques renseignements. J'ai eu l'occasion de signaler qu'il suffit d'une quantité d'eau égale au sixième du poids des composants acide et uréthane pour empêcher le dépôt de leur produit de condensation. Il est possible de conclure une limite pour cette condensation.

Soient  $M$  et  $M'$  les molécules des constituants et  $P$  la molécule de leur produit de condensation; soient  $m$  le nombre des molécules  $M$ , et  $n$  le nombre des molécules  $M'$ ; l'équation d'équilibre est la suivante :

$$1 + 2M' = (M + 2M')^{m-n} + P^n + nH_2O.$$

En introduisant en équation le fait indiqué plus haut

$$\frac{n \times 18}{(m-n)(M+2M')} = \frac{1}{6},$$

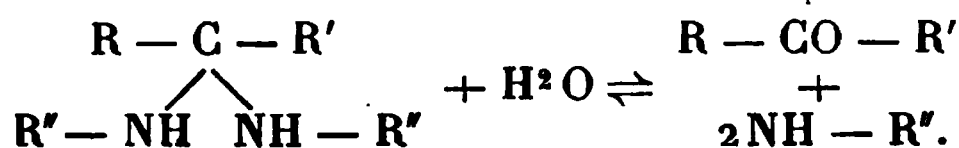
$$\frac{n}{m} = 0,71.$$

Le rapport du nombre de molécules d'acide condensé est donc 71 pour 100 du nombre de molécules d'acide total.

D'autre part, les rendements indiqués au début dans les expériences de durée croissante croissent en se rapprochant de cette même limite, 47, 55, 68 pour 100, la première correspondant à 2 à 11 jours.

Ces valeurs 71 et 68 sont : l'une en excès, l'autre en défaut; elles renferment donc la limite. Cette limite est la limite des limites d'éthérification des éthers et des acétals; elle est un caractère qui rapproche les deux groupes de composés. Si l'on envisage le nombre de molécules mises en jeu, l'équilibre des acétals serait le plus

voisin; mais, si l'on tient compte du mode de liaison des atomes, il faut bien reconnaître qu'il y a là un type nouveau, et dont je ne sache pas qu'on ait encore rencontré d'exemples,



## ACTION DE L'ALCOOL.

L'eau dissout l'acide en le décomposant, l'alcool le dissout réellement. A froid, la dissolution est rapide; par évaporation dans le vide ou à l'air libre le produit uréthanique est régénéré sans altération en jolis cristaux bien formés. A chaud, l'alcool dissout une grande quantité d'acide, jusqu'à deux fois son poids, et après refroidissement l'excès recristallise peu à peu, assez lentement du reste. Une telle solution, conservée en vase fermé, a été examinée au bout de huit jours en vue de déterminer la solubilité; on a prélevé à plusieurs jours d'intervalle des prises de 2<sup>cm³</sup> et l'on a titré l'acide alcalimétriquement. Les nombres ont varié de 5<sup>cm³</sup>, 45 à 5<sup>cm³</sup>, 35 de KOH ( $\theta = 0,885$ ) dans l'espace de dix jours.

Donc, 2<sup>cm³</sup> de solution renferment 1<sup>g</sup>, 2 d'acide diuréthanepyruvique.

D'autre part, ces 2<sup>cm³</sup> pèsent 2<sup>g</sup>, 1; la densité de la solution alcoolique est donc 1,05, et en outre on en conclut que 9<sup>g</sup> alcool dissolvent à froid 12<sup>g</sup> acide; 100<sup>g</sup> alcool peuvent donc dissoudre 133<sup>g</sup> d'acide à la température ordinaire.

Dans une solution alcoolique fraîche d'acide diuréthanepyruvique on ne peut déceler par son réactif habituel l'acide pyruvique libre; si, par comparaison, on projette une goutte de solution alcoolique dans l'eau, puis qu'on ajoute de l'ammoniaque et du nitroprussiate de sodium,

et se développer la coloration bleue caractéristique. Lorsqu'on fait séjourner longtemps l'acide diuréthanepyrannique au sein de sa solution dans l'alcool fort, mais isolé, l'eau renfermée dans l'alcool exerce son action de décomposition sans être entravée par l'alcool, et peut alors caractériser dans la liqueur de petites quantités d'acide pyruvique libre.

Les chiffres qui précèdent, joints à l'observation précédente que l'eau peut décomposer six fois son poids d'acide diuréthanepyrannique, permettent de se rendre compte approximativement de la quantité d'acide pyruvique que peut souiller finalement une solution saturée à froid dans l'alcool à 95° : elle élève jusqu'au tiers de l'acide diuréthanepyrannique intact.

#### SEL DE PHÉNYLHYDRAZINE.

On dissout 10<sup>g</sup> d'acide diuréthanepyrannique dans 100<sup>g</sup> d'alcool chaud, on refroidit et l'on ajoute la quantité moléculaire de phénylhydrazine, ce qui détermine un chauffage, et l'on abandonne à soi-même.

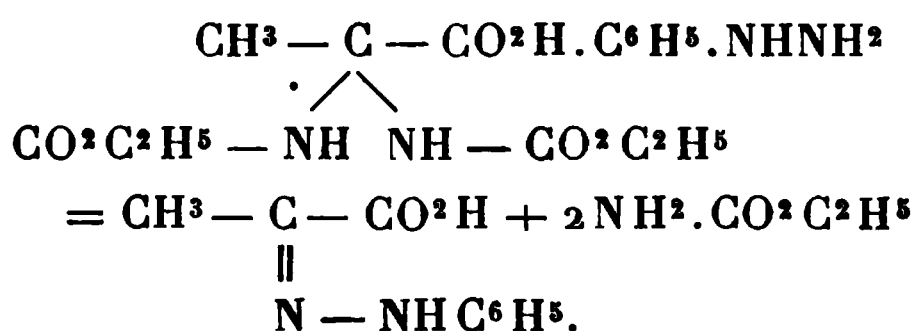
Après tout de peu de temps tout est pris en une masse de cristaux d'aiguilles associées en groupes d'étoiles ; on traite avec de l'éther et on essore à la trompe. On obtient ainsi une matière *blanche* soyeuse qui a été desséchée à l'air, puis à l'étuve à 60° (rendement : 10<sup>g</sup>).

Dans une autre opération analogue on avait laissé la solution alcoolique se refroidir et l'on avait décanté un léger résidu d'acide diuréthanepyrannique cristallisé. Tout s'était passé de la même manière. Dans les deux cas, les eaux mères abandonnées à elles-mêmes ont peu à peu un dépôt d'aiguilles *jaunes* se décomposant à 180°, et qu'on peut identifier aisément avec l'hydrate de pyruvique. La substance blanche fond à 125° sans altération de composition : c'est le *sel de phénylhydrazine de diuréthanepyrannique*.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,3214 ont donné par combustion 0<sup>g</sup>,5948 de CO<sup>2</sup> et 0<sup>g</sup>,201 de H<sup>2</sup>O :

|        | Calculé. | Trouvé. |
|--------|----------|---------|
| C..... | 50,56    | 50,47   |
| H..... | 6,74     | 6,95    |

Ce sel, soluble et cristallisable dans l'alcool, présente vis-à-vis de l'eau une allure intéressante : il y est soluble à froid ; à l'ébullition il subit une décomposition représentée par l'équation suivante :



On dissout 5<sup>g</sup> de ce sel dans 100<sup>g</sup> d'eau tiède, dans un ballon à fond plat ; une fois la solution réalisée sans que la température ait dépassé 40° on refroidit et l'on s'assure que rien ne cristallise après refroidissement, même en présence d'un germe. On chauffe alors à feu nu ; la liqueur incolore ou à peine jaunâtre prend vers 86° une belle teinte jaune d'or et il se forme dans le liquide de belles et très longues aiguilles dont la masse augmente rapidement. Dans l'intention de compléter la réaction, on maintient le ballon pendant une demi-heure au bain-marie, puis on le porte quelques minutes à l'ébullition, on refroidit et l'on filtre la liqueur jaune d'or.

Les aiguilles recueillies sur le filtre et séchées à l'étuve se comportent bien comme le phénylhydrazonepyruvique. (Récupéré 2<sup>g</sup> sur 2<sup>g</sup>,5 calculé).

La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, laisse un dépôt d'uréthane facile à caractériser, mais trop volatil dans ces conditions pour être obtenu quantitativement.



Cette expérience m'a paru assez intéressante pour être répétée en utilisant la méthode cryoscopique.

On dissout, dans 30<sup>g</sup> d'eau froide, 1<sup>g</sup>,0356 du sel de phénylhydrazine. L'abaissement du point de congélation observé est 0°,36 et conduit au poids moléculaire 182, tandis que le sel dissocié en deux molécules, une d'acide et l'autre de base, exige 177,5.

Cette mesure étant faite, on chauffe la solution dans l'éprouvette laboratoire, d'abord au bain-marie, puis quelques instants à feu nu au voisinage de l'ébullition; on refroidit ensuite. Alors, brusquement, il se fait un abondant précipité d'aiguilles de phénylhydrazone pyruvique.

Sans se préoccuper de la présence de ce précipité, on procède de nouveau à la mesure cryoscopique et l'on trouve un abaissement de 0°,40 très voisin du précédent et correspondant encore à l'existence de 2<sup>mol</sup> dissoutes; seulement, ici, ce sont les 2<sup>mol</sup> d'uréthane régénéré qui provoquent cet abaissement. En tenant compte de cette interprétation, on trouve pour le poids moléculaire de l'uréthane la valeur 82 (calculé : 89). L'interprétation suit donc bien qualitativement le phénomène; pour la justifier quantitativement, j'ai déterminé le poids de phénylhydrazone précipitée par la chauffe.

On filtre, on lave et l'on dissout dans un excès connu de potasse titrée; la solution obtenue est alors titrée acidimétriquement en présence de phtaléine.

On a ainsi obtenu 0<sup>g</sup>,911 de phénylhydrazone au lieu de 1,035. Il y a donc une perte très faible (<sup>1</sup>).

---

(<sup>1</sup>) Cette perte tient surtout à cette circonstance que la phénylhydrazone pyruvique, presque totalement insoluble dans l'eau, est un peu plus soluble dans la solution d'uréthane : c'est ainsi que le précipité de phénylhydrazone formé dans l'action de l'eau peut se dissoudre à l'ébullition dans des proportions beaucoup plus fortes que dans l'eau pure. Je me suis assuré directement que la phénylhydrazone pyruvique

Cette décomposition du sel de phénylhydrazine se fait d'ailleurs également à froid, mais plus lentement, du jour au lendemain, pour fixer les idées, soit avec de l'eau pure, soit en présence des acides dilués. C'est pour cette raison que l'on observe la production du phénylhydrazone pyruvique dans les eaux mères de préparation du sel de phénylhydrazine.

Cette action de l'eau souligne d'une manière saisissante l'opposition de la stabilité de l'acide diuréthanepyruvique en solution alcoolique avec sa décomposition par l'eau. Les choses doivent se passer ainsi :

1° En solution aqueuse le sel est immédiatement dissocié en phénylhydrazine et acide diuréthanepyruvique.

2° L'acide diuréthanepyruvique est décomposé lentement à froid, mais immédiatement à chaud en uréthane et acide pyruvique.

3° L'acide pyruvique se combine immédiatement à la phénylhydrazine pour donner son hydrazone insoluble.

*Sels d'aniline et de paratoluidine.* — On dissout 25<sup>g</sup> d'acide dans 25<sup>g</sup> d'alcool, et l'on ajoute 9<sup>g</sup> d'aniline. Quelques instants après la réaction commence à se manifester par le dépôt de sel. Le lendemain, on broie avec de l'éther, onessore à la trompe en lavant avec le même solvant et l'on sèche sur papier (rendement : 25<sup>g</sup> de produit pur). On a répété la même opération en employant

---

était notablement plus soluble dans les solutions concentrées d'uréthane que dans l'eau pure et pouvait y cristalliser par refroidissement en prismes beaucoup plus volumineux.

En outre, il faut signaler que dans l'eau mère de filtration de l'hydrazone la potasse fait apparaître une coloration rose plus ou moins foncée qui est due, comme je m'en suis assuré, à l'action de l'eau chaude sur la phénylhydrazone pyruvique. La présence d'uréthane n'intervient que pour augmenter la solubilité et, par suite, l'intensité de la réaction. *La phénylhydrazone pyruvique a donc la propriété de donner par action prolongée de l'eau une coloration rose plus ou moins intense lorsqu'on la dissout ensuite dans un alcali.*

fois comme solvant les eaux mères éthéroalcooliques précédente. La réaction fait entrer l'éther en ébullition ; tout se prend en masse lorsqu'on refroidit (rendement : 33<sup>e</sup> quantitatif).

Le sel ainsi obtenu est bien cristallisé et tout à fait blanc. Il est soluble dans l'alcool chaud et cristallise par refroidissement. Dans l'eau ce sel est un peu soluble à froid (approximativement  $\frac{1}{15}$  de son poids). Par évaporation à froid dans le vide il est déjà légèrement altéré, mais enfin on peut en récupérer au moins la moitié à une haute pureté en le broyant avec de l'éther et filtrant. Dans l'eau chaude il est beaucoup plus altéré et, en ce cas, ne cristallise pas par refroidissement de la solution comme il le fait en solution alcoolique : on perçoit même l'odeur d'aniline (\*).

Le sel est anhydre et se décompose vers 122° : le liquide provenant de cette décomposition se concrète de nouveau par refroidissement en une substance jaune.

*analyse.* — 0<sup>g</sup>,2865 ont donné par combustion 0<sup>g</sup>,5549 de CO<sub>2</sub> et 0<sup>g</sup>,1770 de H<sub>2</sub>O :

|        | Calculé. | Observé. |
|--------|----------|----------|
| C..... | 52,8     | 52,82    |
| H..... | 6,7      | 6,86     |

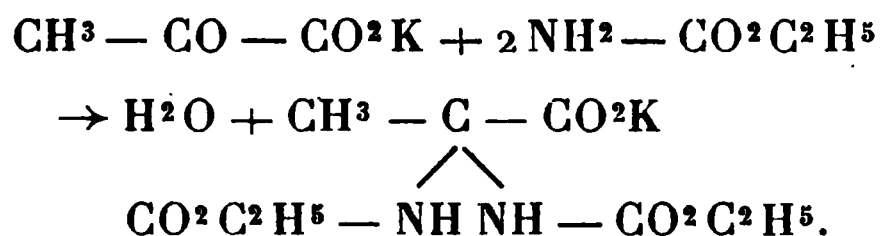
Le sel de paratoluidine se prépare comme le précédent et son rendement est aussi avantageux. Il est également bien cristallisé, anhydre et se décompose à la température de 128°, c'est-à-dire à quelques degrés plus haut que le sel d'aniline. Le résidu de cette décomposition se concrète par refroidissement.

*Diurétanepyruvate de potassium.* — Ce sel ne peut être obtenu par l'action de l'urétane sur le pyruvate de po-

---

(\*) Les eaux mères de préparation abandonnent en petite quantité de quinaldine carbonique provenant d'une action secondaire analogue à ce qui se passe pour le sel de phénylhydrazine.

tassium d'après l'équation suivante :



Si, à une solution aqueuse neutre et diluée de pyruvate de potassium (1<sup>mol</sup>), on ajoute l'uréthane (2<sup>mol</sup>) et qu'on évapore au bain-marie, de manière à chasser presque entièrement l'eau, l'uréthane cristallise en grande partie après refroidissement; l'eau mère décantée fournit le pyruvate de potassium caractérisé par ses réactions.

Le sel de potassium cherché s'obtient, au contraire, aisément par l'action de l'acide sur la base. Dans un premier essai on avait opéré de la manière suivante : on dissout la potasse solide dans un peu d'eau et l'on y ajoute l'acide diuréthane pyruvique jusqu'à neutralisation, puis un peu d'alcool : rien ne se précipite. On filtre et l'on abandonne à l'évaporation, d'abord à l'air libre, puis dans le vide sec; il se fait sur les parois au-dessus de la surface libre des efflorescences blanches d'apparence amorphe; on retire finalement la matière semi-solide, on développe par agitation la cristallisation microscopique et l'on place sur assiette poreuse.

Après avoir reconnu la stabilité du sel au sein de l'eau chaude et sa grande solubilité dans l'alcool, on a modifié comme il suit la technique qui est alors définitive :

On dissout 5<sup>g</sup> de potasse dans 100<sup>g</sup> d'eau et l'on y ajoute la quantité d'acide qui la neutralise (environ 20<sup>g</sup>), puis on évapore au bain-marie jusqu'à éliminer presque entièrement l'eau (93<sup>g</sup>); on ajoute un germe et on laisse refroidir. Le lendemain la cristallisation commence : il se produit de place en place de gros amas isolés; le surlendemain tout est concrété autour de ces amas sans qu'il reste de liquide entre eux; on sort du cristalliseur; on

ie au mortier avec de l'éther anhydre, on essore et sèche à l'air. Le rendement est de 21<sup>6</sup> et le sel pur.

Le sel est blanc, bien cristallisé, il apparaît au microscope sous forme de petites lamelles rhombiques bien nées. Il est hydraté : il renferme 1<sup>mol</sup>, 5 d'eau qu'il perd dans le vide sec ou même à l'étuve à 110°-120° et qu'il rend à l'atmosphère humide. Il a été analysé en transformant le métal en sulfate, à la manière habituelle, en épuisant longtemps, plus de 6 heures, au moufle surchauffé.

|                                                                                                                                                                                 |                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1,9947 de sel pesé après dessiccation à froid dans le vide devient 2,1393 après hydratation spontanée à l'air, et fournit après calcination, avec $\text{SO}^2\text{H}^2$ ..... | 0,588 $\text{SO}^4\text{K}^2$  |
| 0,578 hydraté fournit par calcination.....                                                                                                                                      | 0,1594 $\text{SO}^4\text{K}^2$ |
| 0,9662 de l'échantillon précédent perd à l'étuve à 110°-120°, 0,0932 et fournit après calcination.....                                                                          | 0,2452 $\text{SO}^4\text{K}^2$ |

| apporté<br>à la<br>sèche. | Calculé<br>pour<br>$\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ . | Trouvé. |       |       |
|---------------------------|-------------------------------------------------------|---------|-------|-------|
|                           |                                                       | I.      | II.   | III.  |
| pour 100.....             | 9,44                                                  | 7,48    | »     | 10,67 |
| pour 100.....             | 13,63                                                 | 13,63   | 13,67 | 13,63 |

D'après le mode opératoire utilisé, la première valeur trouvée pour l'humidité doit être par défaut et la seconde contraire par excès; elles comprennent donc la véritable valeur.

Le sel de potassium est extrêmement soluble dans l'eau froide : la solubilité n'a pas été exactement déterminée, mais on peut, en tout cas, dire que l'eau froide dissout rapidement son poids de ce sel. Il est également très soluble dans l'alcool fort; on peut le faire cristalliser dans ce solvant par refroidissement de sa solution bouillante; il est même soluble dans l'alcool étheré. Il ne peut donc

être précipité de sa solution aqueuse par l'alcool, ni même par l'alcool éthéré.

Il est stable au sein de l'eau : on peut tout d'abord s'assurer que la solution ne renferme pas de pyruvate de potassium libre : il suffit pour cela d'ajouter un excès d'ammoniaque, un peu de nitroprussiate et de tiédir : on ne perçoit aucune coloration, tandis qu'il s'en produit dans les mêmes conditions avec le pyruvate de potassium. Cette coloration se produit d'ailleurs si l'on commence par ajouter une goutte d'acide chlorhydrique à la solution saline et qu'on continue comme précédemment. D'ailleurs, la préparation même de ce sel, comme sa dessiccation à l'étuve, nous affirment sa stabilité en présence de l'eau, qui sera en outre confirmée par des expériences relatées plus loin. Cette stabilité, au sein de l'eau, du sel de potassium, est à rapprocher de l'instabilité si curieuse de l'acide lui-même, et paraît corrélative de l'impossibilité de préparer le sel par union directe de l'uréthane et du pyruvate de potassium. On ne peut donc non plus revenir directement du diuréthanepyruvate de potassium à ses constituants. On peut en revanche revenir à l'acide lui-même. Nous allons examiner les circonstances qui accompagnent cette régénération.

*Action des acides sur le sel de potassium.* — 1° On dissout 2<sup>g</sup> de sel dans 2<sup>cm³</sup> d'eau ; on refroidit extérieurement avec de la glace et l'on ajoute 0<sup>cm³</sup>, 30 d'acide sulfurique pur ; l'acide diuréthanepyruvique libéré se prend en une masse d'abord pâteuse puis dure ; on filtre l'eau mère, on lave le solide et l'on titre alcalimétriquement.

La neutralisation exige 7<sup>cm³</sup>, 20 de KOH ( $\theta = 0,885$ ), ce qui correspond à 1<sup>g</sup>, 995 de sel. Le rendement est donc quantitatif ; on a retrouvé, d'autre part, dans l'eau de lavage l'excès d'acide sulfurique employé.

*En opérant à froid, en présence d'une très petite quantité d'eau, la récupération est intégrale.*

dissout 2<sup>s</sup> de sel dans 2<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau, on refroidit avec de la glace et l'on fait couler goutte en agitant 10<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acide sulfurique titré ( $\theta = 0,483$ ) correspondraient à la quantité d'alcali du sel). Les premières gouttes font apparaître un léger dépôt sorte de lamelle gélatineuse qui adhère au fond et disparaît pas tout d'abord par agitation. Les suivantes produisent un précipité éphémère qui se dissipe. Quand on a ajouté ainsi quelques centimètres cubes, l'addition ultérieure ne produit plus qu'au moment où tout a été versé. Il se fait alors un précipité cristallin qui augmente peu à peu et qui provoque la transformation en cristaux semblable à la gelée tout d'abord déposée au fond du vase.

La liqueur filtrée mise en observation ne laisse déposer; après quelques minutes on y ajoute une petite quantité d'acide titré (10<sup>cm</sup><sup>3</sup>) et l'on continue à agiter pendant une demi-heure : rien ne se dépose. On conclut que l'excès d'acide de même concentration n'a aucune action et que la durée de précipitation était

Le précipité filtré est alors lavé à l'eau (25<sup>cm</sup><sup>3</sup>) et dosé volumétriquement. La neutralisation exige 5<sup>cm</sup><sup>3</sup>,35 de soude décuplée : 1<sup>s</sup>,482, c'est-à-dire 74 pour 100.

Cela corrélativement la présence dans les eaux d'acide pyruvique libre, en ajoutant quelques gouttes de phénylhydrazine : il ne se fait rien sur-le-champ; mais, après un peu de temps, au bain-marie, on voit se produire un dépôt de phénylhydrazone pyruvique, qui est dosé volumétriquement après filtration et lavage.

La neutralisation exige 1<sup>cm</sup><sup>3</sup>,1 de KOH, ce qui correspond à la décomposition de 0<sup>s</sup>,305 de sel.

Une autre expérience conduite exactement comme la précédente dont les résultats concordaient (5<sup>cm</sup><sup>3</sup>,30 de KOH et 5<sup>cm</sup><sup>3</sup>,35) on s'est assuré en titrant l'acidité des

#### RECHERCHES SUR LES URÉIDES.

eaux du filtrage et du lavage que l'ensemble des liquides alcalines ajoutées dans les deux parties de l'opération équivalait bien aux 10<sup>cm³</sup> d'acide sulfurique titré employé au début.

3° On a refait l'expérience en changeant l'ordre des mélanges et en utilisant une quantité d'eau plus grande.

On prend 10<sup>cm³</sup> d'acide sulfurique titré, on y ajoute de la glace pure pour le refroidir à 0° et l'on ajoute rapidement la solution de 2<sup>g</sup> de sel de potassium dans 2<sup>cm³</sup> d'eau puis 3<sup>cm³</sup> d'eau de lavage du vase employé à cette dissolution.

Les choses se passent comme précédemment. Au bout de 20 minutes, on filtre, on lave et l'on titre.

La neutralisation exige 4<sup>cm³</sup>,70 de KOH, ce qui correspond à 1<sup>g</sup>,278 de substance. Rendement : 64 pour 100.

*La dilution diminue donc le rendement.*

4° Les deux expériences qui suivent ont pour objet d'observer l'influence de la durée de la précipitation.

On recommence exactement les essais (du n° 2) en évitant de frotter les parois du vase avec une baguette en cessant même d'agiter dès que commence la précipitation; celle-ci se trouve alors ralentie.

Le dépôt, filtré au bout de 45 minutes, exige pour sa neutralisation 4<sup>cm³</sup>,0 de KOH, le dépôt ultérieur filtré le lendemain exige pour sa neutralisation 0<sup>cm³</sup>,70. Donc tout même rendement que dans la précédente expérience.

On recommence en laissant le dépôt s'effectuer sans aucune espèce d'agitation, il se produit alors très lentement par accroissement d'un petit nombre de cristaux qui se présentent en rosettes d'aiguilles parfaitement formées et de dimensions notables. Au bout de 6 heures on filtre et l'on titre. La quantité de potasse exigée et, par suite, le rendement sont identiques aux résultats précédents. On s'est d'ailleurs assuré que l'eau mère agitée



n germe ne fournit plus trace d'un corps

rent diminue donc dans ce mode de précipitation avec la dilution. Il est de 64 pour 100. En réunissant les deux causes de perte en augmentation et n'agitant pas.

15 2<sup>e</sup>, 7432 d'acide diuréthanepyruvique dans 10<sup>cm</sup> H titré et j'ai ensuite ajouté 10<sup>cm</sup> SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> dans ces conditions, au bout de 24 heures il ne s'est formé qu'un dépôt très faible, négligeable de petits cristaux restitués (1). J'ai vérifié, en outre, dans cette expérience, assez mal d'ailleurs, l'acide en méthylorange par addition de l'acide titré :

|                                          |      |
|------------------------------------------|------|
| 10 <sup>cm</sup> H utilisé.....          | 7,30 |
| 10 <sup>cm</sup> H correspondant.....    | 7,96 |
| 10 <sup>cm</sup> H en excès calculé..... | 7,50 |

dilution étant d'environ  $\frac{1}{16}$ , le rendement est peu de chose si l'on n'agite pas.

Les expériences suivantes ont porté sur des doses plus élevées de sel et ont eu pour but particulier de démontrer l'insolubilité du sel en solution aqueuse chaude.

15 26<sup>e</sup> d'acide diuréthanepyruvique et 7<sup>e</sup> de chlorure de Merck dans 63<sup>e</sup> d'eau; cette solution est divisée en trois portions égales de 32<sup>e</sup>.

La première est conservée sur glace, la seconde est chauffée au bain-marie bouillant et la troisième est laissée à l'air libre une heure et est ensuite portée quelques minutes à l'ébullition. Ceci fait, les trois échantillons sont précipités par des quantités égales d'acide chlorhydrique pur (16<sup>cm</sup> HCl à 22° dilué au tiers); les

---

Enfin le léger dépôt cristallin a disparu. Ceci résulte de l'absence de l'eau sur l'acide diuréthanepyruvique, c'est dans la solution aqueuse que se fait la précipitation de l'acide qu'il faut chercher les déchets signalés ici.

choses se passent identiquement dans les trois cas ; il se fait tout d'abord un précipité filamenteux et gélatineux qui, par agitation, se transforme brusquement en une sorte de grenaille. Finalement on lave à l'eau, puis à l'alcool et l'on sèche sur plaque poreuse. Le solide est bien l'acide initial avec toutes ses propriétés. Le rendement en matière sèche, 6%, est le même pour les trois échantillons : 6g pour 100 pour une dilution d'environ  $\frac{1}{2}$ , c'est-à-dire une partie de sel pour deux parties d'eau.

*Cette expérience nous montre que la substance précipitée est bien l'acide initial, que l'acide chlorhydrique agit comme l'acide sulfurique et que la chaleur n'a aucune action sur la solution aqueuse du sel.*

Le produit récupéré a été de nouveau dissous dans la potasse et traité par l'acide sulfurique comme il avait été traité auparavant par l'acide chlorhydrique. L'apparence de la précipitation, passage de l'état gélatineux à l'état grenu, a été la même à cette dose massive et le rendement à peu près semblable.

Enfin, dans une autre expérience, on a maintenu la solution alcaline pendant plusieurs heures à la température du bain-marie bouillant et l'on a précipité ensuite par l'acide sulfurique sans noter aucun changement.

*Action des solutions métalliques sur le diuréthane-pyruvate de potassium.* — Il y a lieu de distinguer si l'on emploie le sel de potassium en solution concentrée ou étendue.

En solution concentrée les acétates de plomb, de baryum, de manganèse, de zinc, le nitrate d'argent donnent des précipités blancs.

Les sels ferriques (chlorure, alun, nitrate) donnent un précipité jaune tirant sur le rose soluble dans un excès de chacun des réactifs et disparaissant du jour au lendemain. Même en solution concentrée, les sels de calcium, de nickel, de cuivre ne donnent rien.

L.-J. SIMON.

tendue les sels de plomb, d'argent, de ne donnent plus aucun précipité immémême du nitrate mercureux. Le nitrate donne encore un précipité blanc soluble : chacun des réactifs.

2. — La solution aqueuse de soude neuve, placée sous un dessiccateur à vide, ne s'évapore alors au bain-marie bouillant, se produit en petites aiguilles; il est nécessaire de poursuivre au bain-marie, car ce sel est hygroscopique. Abandonné à l'air libre il s'empare peu à peu jusqu'à s'y dissoudre intégralement.

Un échantillon pur on reprend par très peu d'eau; l'eau mère alcoolique évaporée au bain-marie bouillant fournit une nouvelle récolte de cristaux associés en rosettes.

Après calcination avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . 0,0974  $\text{SO}^4\text{Na}^2$   
 » » 0,1398 »

| Na. | Trouvé. |      |
|-----|---------|------|
|     | I.      | II.  |
|     | 8,48    | 8,50 |

Le sel est soluble dans l'eau, est également soluble dans l'alcool étheré; sa solution concentrée précipite le nitrate d'argent.

Préparation. — On dissout l'acide dans l'ammoniaque étendue, puis on fait évaporer dans un dessiccateur à vide. Lorsque le dépôt paraît sec, on le broie et on le cristallise et anhydre.

Analyses par combustion. 0,4529 de  $\text{CO}^2$  et 0,2000 d' $\text{H}^2\text{O}$

|       | Calculé. | Trouvé. |
|-------|----------|---------|
| ..... | 40,75    | 40,52   |
| ..... | 7,17     | 7,29    |

Ce sel additionné d'ammoniaque et de nitroprussiate de sodium ne donne rien ; mais, si l'on chauffe préalablement avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la réaction colorée bleue de l'acide pyruvique se produit.

Le sel est donc stable en solution aqueuse comme le sel de potassium.

*Sel d'argent.* — La solution étendue des sels alcalins ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent ; en solution concentrée il se produit un précipité blanc, sorte de bouillie impossible à filtrer, difficile à laver, qu'on sèche sur plaque poreuse à froid puis à 110°-115°, température à laquelle le sel subit un commencement de décomposition.

|     |       |                              |        |          |
|-----|-------|------------------------------|--------|----------|
| I.  | 0,742 | donnent par calcination..... | 0,2274 | d'argent |
| II. | 0,831 | »                            | .....  | 0,2410 » |

| Calculé<br>pour<br>$C^9H^{15}N^2O^6Ag.$ | Trouvé. |       |
|-----------------------------------------|---------|-------|
|                                         | I.      | II.   |
| 30,42                                   | 30,64   | 28,99 |

Ce sel est réduit lentement à l'ébullition et même à froid plus lentement encore. Il est soluble dans la solution bouillante de nitrate d'argent et cristallise par refroidissement. Lorsqu'on essaie de le préparer à partir des solutions bouillantes équimoléculaires du sel de potassium et de nitrate d'argent il ne se produit rien après refroidissement. Au bout de quelques jours j'ai recueilli une très belle cristallisation d'un sel d'argent en belles écailles brillantes d'aspect métallique. C'est du pyruvate d'argent.

|     |        |               |        |          |
|-----|--------|---------------|--------|----------|
| I.  | 0,5012 | ont donné.... | 0,2777 | d'argent |
| II. | 0,3325 | »             | .....  | 0,1843 » |

| Calculé<br>pour<br>$C^3H^3O^3Ag.$ | Trouvé. |       |
|-----------------------------------|---------|-------|
|                                   | I.      | II.   |
| 55,38                             | 55,40   | 55,43 |

*Sel de baryum.* — On mélange l'acide diuréthane-pyruvique avec du carbonate de baryum humide et un peu d'eau (40<sup>g</sup> ou 50<sup>g</sup> pour 10<sup>g</sup> d'acide), il se fait à froid une vive effervescence de gaz carbonique; quand elle est terminée on porte à l'ébullition, on filtre et l'on fait évaporer sous un dessiccateur.

Le sel se présente sous forme d'une matière cotonneuse.

0,7861 ont donné par calcination avec  $\text{SO}^4\text{H}^2$  .. 0,2978  $\text{SO}^4\text{Ba}$

| Calculé<br>pour<br>$(\text{C}^9\text{H}^{15}\text{N}^2\text{O}^6)^2\text{Ba}$ . | Trouvé. |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 22,47                                                                           | 22,29   |

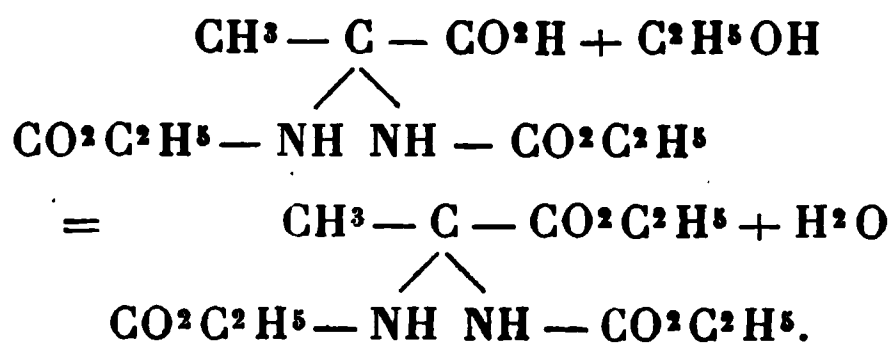
*Sel de magnésium.* — On opère comme précédemment.

I. 0,4259 ont donné par calcination ..... 0,0342 de  $\text{MgO}$   
 II. 0,7657           »                   » ..... 0,1406           »

| Calculé<br>pour<br>$(\text{C}^9\text{H}^{15}\text{N}^2\text{O}^6)^2\text{Mg}$ . | Trouvé. |      |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|------|
|                                                                                 | I.      | II.  |
| 7,78                                                                            | 8,03    | 7,96 |

*Diuréthanepyruvate d'éthyle.* — L'acide diuréthane-pyruvique, très soluble dans l'alcool, ne s'éthérifie pas à son contact direct.

1° Si dans la solution alcoolique on fait passer un courant de gaz chlorhydrique et qu'on neutralise ensuite par le carbonate de sodium, il se fait un précipité qui, filtré, lavé et séché, est l'éther cherché



2° On peut l'obtenir également à partir du pyruvate d'éthyle, mais à l'aide d'un condensant.

On fait dissoudre dans un matras 25<sup>g</sup> d'uréthane (2<sup>mol</sup>) dans 16<sup>g</sup>-17<sup>g</sup> de pyruvate d'éthyle (1<sup>mol</sup>). La solution est accompagnée d'un abaissement de température. On complète la dissolution en chauffant à une température inférieure à 40°. Sur la fin, il se produit de petits cristaux acidulaires qu'on redissout en chauffant légèrement. Le lendemain, il se produit de beaux cristaux d'uréthane.

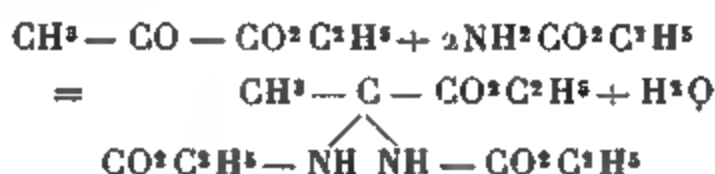
Dans une autre expérience, faite sur des quantités équimoléculaires des deux produits, il ne s'est fait aucun dépôt au bout de 5 jours. *Le pyruvate d'éthyle ne s'unit donc pas directement à l'uréthane.* On fait alors passer dans la solution où l'uréthane a cristallisé un courant de gaz chlorhydrique qui chauffe la masse (de 18° à 28° environ); une heure après, la liqueur est devenue visqueuse; on ajoute un germe qui détermine la cristallisation graduelle; elle se produit d'ailleurs du jour au lendemain en l'absence de tout germe. Si l'on chauffe le ballon, la substance se dissout peu à peu en même temps que la liqueur dégage des fumées d'acide chlorhydrique; quand tout est refroidi, on amorce de nouveau la cristallisation : tout se prend en masse. On peut alors précipiter par l'eau directement ou bien redissoudre dans l'alcool chaud, et précipiter ensuite. Dans l'évaporation de cette solution alcoolique au bain-marie, on ne perçoit plus l'odeur si pénétrante du pyruvate d'éthyle. Il se fait dans l'eau un premier dépôt qu'on sépare; les eaux mères en fournissent, après évaporation, une nouvelle récolte (1).

On a obtenu le même produit en employant des quan-

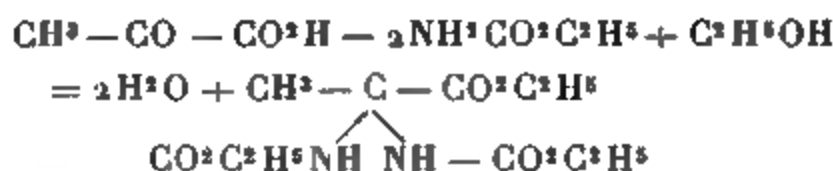
---

(1) Cette condensation d'un éther cétonique avec l'uréthane, en présence d'acide chlorhydrique, n'est pas générale. Je n'ai pas su la réaliser avec l'éther oxalacétique, qui est cependant très voisin du pyruvate d'éthyle.

tités équimoléculaires d'uréthane et de pyruvate d'éthyle, c'est-à-dire un grand excès de ce dernier. Dans cette opération, 50<sup>g</sup> d'uréthane ont fourni 43<sup>g</sup> d'éther, alors que le rendement théorique serait de 77<sup>g</sup>. Le rendement est donc moins bon que pour l'acide, et cependant on ne peut l'attribuer, dans cette expérience, à la volatilité de l'éther pyruvique qui était en grand excès :



3° Enfin, on peut préparer le même produit sans isoler intermédiairement ni le pyruvate d'éthyle, ni l'acide diuréthanepyruvique; il suffit de faire passer un courant de gaz chlorhydrique dans le mélange des trois produits : l'acide pyruvique (1<sup>mol</sup>), l'uréthane (2<sup>mol</sup>) et l'alcool (2<sup>mol</sup>). Avec ces proportions, tout se dissout sans que l'on ait à chauffer. On élimine l'excès d'alcool et l'on précipite dans une solution aqueuse de carbonate de sodium



L'éther ainsi obtenu est un solide blanc susceptible de bien cristalliser par évaporation de sa solution alcoolique; il fond à 109° quand il est très pur et est assez stable pour pouvoir être distillé sous pression réduite; il distille à 173° sous la pression de 10<sup>mm</sup> et peut être sublimé à plus basse température. La sublimation ou la distillation ne paraissent pas cependant aussi efficaces que la cristallisation pour le purifier.

Chauffé en présence de l'eau, il y fond et se concrète par refroidissement, sans s'y dissoudre en quantité notable. Cependant, il y est légèrement soluble, comme le prouve la cristallisation produite par refroidissement

dans la masse liquide elle-même. En tout cas, il n'est ni saponifié, ni décomposé par l'eau, et cette stabilité prend de l'intérêt si on la rapproche de l'instabilité de l'acide lui-même dans les mêmes conditions.

Il n'est pas non plus indifférent de constater que cette différence de stabilité ne se présente pas pour l'acide et l'éther diuréthaneglyoxyliques (<sup>1</sup>), qui sont tous deux stables dans l'eau bouillante et qu'elle ne se présente pas davantage pour l'acide et l'éther homoallantoïques, qui sont tous deux décomposés par l'eau bouillante en urée et acide, ou éther pyruvique, comme je l'ai signalé antérieurement (*loc. cit.*). Il est peut-être plus important encore de remarquer que ces deux derniers produits se font à partir de l'urée et de l'acide, ou de l'éther pyruvique, sans l'emploi d'aucun condensant, comme l'acide diuréthanepyruvique, et se comportent comme lui vis-à-vis de l'eau, tandis que l'éther diuréthanepyruvique, qui nécessite un agent de condensation, se comporte vis-à-vis de l'eau comme l'éther diuréthaneglyoxylique qui est dans le même cas.

*Données numériques.*

- I. 0,3214 ont donné par combustion 0,5784 de CO<sup>2</sup> et 0,1948 de H<sup>2</sup>O.
- II. 0,3112 ont donné par combustion 0,5541 de CO<sup>2</sup> et 0,1974 de H<sup>2</sup>O.
- III. 0,2446 de substance distillée ont donné par combustion 0,4295 CO<sup>2</sup> et 0,168 H<sup>2</sup>O.
- IV. 0,4899 ont donné par combustion 42,65 de N,  $t = 13,5$ ,  $p = 743$ .
- V. 0,5658 abaissent de 0°,175 le point de congélation de 48°,17 de C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>.
- VI. 1,597 abaissent de 0°,48 le point de congélation de 48°,17 de C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>.

---

(<sup>1</sup>) L.-J. SIMON et G. CHAVANNÉ, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 151.



L.-J. SIMON.

| Calculé<br>pour<br>$C^{11}H^{20}N^2O^6$ . | Trouvé. |       |       |       |     |     |
|-------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-----|-----|
|                                           | I.      | II.   | III.  | IV.   | V.  | VI. |
| .. 47,82                                  | 49,08   | 48,56 | 47,89 | »     | »   | »   |
| .. 7,24                                   | 6,73    | 7,00  | 7,65  | »     | »   | »   |
| .. 10,14                                  | »       | »     | »     | 10,14 | »   | »   |
| .. 276                                    | »       | »     | »     | »     | 26% | 269 |

éther diuréthanepyruvique ne donne pas, même après lition avec l'eau, de coloration blene avec le nitrosiate de sodium et l'ammoniaque; mais, si on le fait lhir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se out, et la liqueur renferme l'acide pyruvique, comme t facile de le prouver.

acide chlorhydrique produit donc la saponification de er, et simultanément la scission en acide et uréthane, t réactions qui ne se produiraient pas sans son inter- ion, pas plus que les deux réactions inverses. *L'acide rhydrique en solution aqueuse régénère donc le nge des trois substances : acide pyruvique, alcool réthane qui ne s'étaient associées que grâce à l'in- ention de l'acide chlorhydrique en solution alcoo- e.*

t saponification acide de l'éther est donc impossible à ser; la stabilité du sel de potassium, sur laquelle je uis longuement étendu, permet de prévoir l'efficacité saponification alcaline.

ans une solution alcaline (1<sup>g</sup> à 2<sup>g</sup> de potasse dans 50<sup>cm<sup>3</sup></sup> ), on dissout l'éther (4<sup>g</sup>) en chauffant; après refroidis- nt, on ajoute un petit excès d'acide dilué et froid. agitation réitérée, il se fait un précipité d'acide diuré- epyruvique qu'on filtre, qu'on lave et qu'on sèche sur e poreuse. On a ainsi recueilli 1<sup>g</sup>,375 d'acide qu'on ractérisé en le titrant alcalimétriquement (M cal- 248, observé 247) et en le précipitant à nouveau de

sa solution alcaline neutre par l'acide sulfurique en agitant. Le poids attendu étant de 3<sup>g</sup>,60, le rendement est donc de 38 pour 100 du rendement théorique; la perte s'explique par la dilution du sel de potassium et par la présence de la petite quantité d'alcool résultant de l'éthérification.

---

## LE CHAMP ACOUSTIQUE;

PAR M. LE COMMANDANT P.-CH. CHARBONNIER.

---

### AVANT-PROPOS.

1. Il ne semble pas que les physiciens se soient spécialement occupés de l'état variable que fait naître, en un point fixe quelconque de l'atmosphère, le mouvement continu d'un corps solide placé dans le milieu.

Cette question a, par contre, vivement préoccupé les artilleurs qui ont rencontré, dans leurs expériences de tir, des phénomènes sonores d'un caractère très net, d'une observation facile et d'une simplicité remarquable. Aussi, est-ce dans les revues et publications spéciales d'artillerie qu'il faut chercher la plupart des renseignements expérimentaux sur ce sujet.

On y trouvera aussi divers' essais d'explication théorique que plusieurs ont tentés, ainsi que l'exposé des applications ingénieuses qui ont été faites de ces phénomènes à la Balistique expérimentale.

L'étude de ce chapitre spécial de l'Acoustique paraît présenter, d'autre part, un intérêt qui sort des limites des polygones d'artillerie. Nous avons cherché, dans ce Mé-

donner des phénomènes expérimentaux un  
que aussi simple et aussi rigoureux que pos-  
sible, nous sommes appuyé sur cette circonstance  
on peut éliminer à peu près complètement  
mécanique et aérodynamique du problème et  
possible de le réduire ainsi, pour la partie qui a  
des applications intéressantes, à n'être qu'une  
question géométrique.

## CHAPITRE I.

### La géométrie du champ acoustique.

#### I. — DÉFINITIONS ET HYPOTHÈSES.

*Le champ acoustique.* — Considérons,  
initialement au repos, un corps solide  $S$  qui  
prend un mouvement continu, avec une vitesse  $V$  dont  
l'ampleur et la direction sont variables et supposées  
arbitraires.

Les phénomènes immédiats du solide  $S$  se passent des  
lois aérodynamiques en général très complexes  
dans l'état du milieu où les vitesses absolues et  
celles des molécules d'air sont réglées par des  
lois que nous ne connaissons pas, mais dont nous n'aurons  
pas besoin ici. L'ébranlement du milieu, qui prend  
son origine au contact du solide  $S$  et qui est entretenu d'une  
manière continue par le mouvement continu du solide,  
se propage dans l'atmosphère indéfinie.

La vitesse de propagation dans l'air de ces  
ondes est finie, la région de l'espace qu'ils inté-

---

Il a été fait paraître sous le même titre dans la *Revue d'Acoustique* (janvier 1903, janvier 1904) un travail qui, outre la partie  
qui concerne la mécanique dont les résultats, par  
thèse dans les conditions aux limites, non réalisables,  
ont été tenus pour inexacts.

ressent au temps  $t$  est finie; la portion de l'espace comprise entre le solide  $S$ , source continue des ébranlements, et *l'onde de front* qui forme la limite entre la région non encore atteinte de l'atmosphère et la région actuellement ébranlée, constitue ce que nous désignons sous le nom de *champ acoustique*.

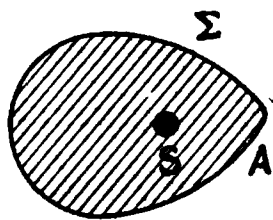
3. *Les deux régions du champ acoustique.* — Il est tout d'abord possible de distinguer, dans ce champ acoustique continu, deux régions ayant des caractères physiques nettement différents.

Par le fait même de la propagation du mouvement dans le fluide, sur des surfaces dont les dimensions croissent comme les carrés des distances, les *vitesse absolues* des molécules d'air, qui se communiquent de proche en proche à un nombre très rapidement croissant de molécules, diminuent dans une même proportion.

Il arrivera donc un moment où, pour un éloignement assez faible, en général, du corps  $S$ , ces *vitesse absolues* se réduiront à une très petite valeur; alors la *vitesse de propagation* des ébranlements communiqués au milieu restera dans la suite constamment égale à la *vitesse du son* dans l'air.

Soit (*fig. 1*), au temps  $t$ ,  $\Sigma$  l'*onde de front* de forme

Fig. 1.



quelconque, émanée du corps  $S$  et se propageant dans le milieu; soit  $A$  le point de cette onde où la vitesse absolue des molécules est maximum. Nous définissons la surface  $\Sigma$  et le temps  $t$  par la condition que la *vitesse absolue* en  $A$  soit telle que la *vitesse de propagation de l'onde de front* en  $A$  soit devenue strictement égale à la vitesse du

ra, *a fortiori*, de même pour tous les autres surface  $\Sigma$ .

tion, la surface  $\Sigma$  sépare les deux régions du tique.

' de  $\Sigma$  (temps et espaces antérieurs) on ne l'état sonore du milieu (état sonore = vitesse des molécules d'air); on ignore la forme de et la position que le point S occupe à son in-

e  $\Sigma$  (temps et espaces postérieurs) on sait que du milieu est réglé par les équations des petits et qu'en particulier la vitesse de propagation t constante et égale à la vitesse  $\alpha$  du son dans de plus que sur l'onde de front  $\Sigma$  les vitesses 'molécules sont normales à la surface  $\Sigma$ .

tion du problème à la géométrie. — Sup-tenant que le point P où l'on se place pour at sonore du champ acoustique en ce point igné de la source S pour que les dimensions t même celles de l'onde de front  $\Sigma$  puissent ment à la distance PS, considérées comme oint géométrique. La distance minimum à levra se placer pour que cette hypothèse soit e peut avoir rien d'absolu et elle dépend en e l'approximation que l'on cherche dans la du phénomène.

dition admise, nous sommes en droit de dire : l'onde de front, émanée de la source ponc-S, arrivera à l'observateur P, elle différera t peu d'une surface sphérique de centre  $\Sigma$  ou S. on de cette onde de S à l'observateur se sera des presque rigoureusement concentriques esse radiale de propagation aura été, très vement, celle du son dans l'air.

t les hypothèses qui permettent de ramener

à un problème aisément abordable et parfaitement défini, même dans le cas d'une *vitesse  $V$  du mobile très grande*, la théorie élémentaire du champ acoustique et de le réduire ainsi, par des considérations géométriques, à un problème de pure géométrie.

5. *L'onde élémentaire.* — Supposons que le corps  $S$ , immobile au temps zéro, se meuve pendant le temps  $dt$  avec la vitesse  $V$  et revienne ensuite au repos. Une *onde élémentaire* prendra naissance et, d'après ce qui a été dit précédemment, elle se propagera dans le milieu de telle manière que, si le temps  $T$  après lequel on la considère est suffisamment grand, elle se trouvera transportée entièrement dans le voisinage d'une surface sphérique de rayon  $aT$ .

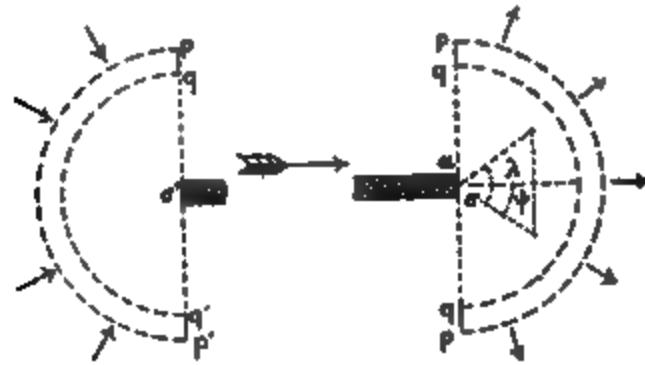
On ignore d'ailleurs absolument quelle est, sur la sphère  $aT$ , la répartition des vitesses et des dilatations, car celles-ci dépendent de l'état sonore sur la surface  $\Sigma$  dont nous avons éliminé la considération. On pourrait dire seulement que l'énergie totale répartie sur cette sphère (énergie cinétique + énergie potentielle), sur une épaisseur  $adt$ , est égale au travail qu'a fourni le mobile  $S$  pour produire l'ébranlement que cette sphère a emporté en totalité. Ce travail est  $RV dt$ ,  $R$  étant la résistance de l'air, dont on peut supposer qu'on ait, pour la vitesse  $V$ , une mesure expérimentale.

Prenons comme corps mobile une très longue tige de diamètre extrêmement faible et considérons spécialement ce qui va se passer à son extrémité  $A$ . Il résulte de la définition même des fluides de n'opposer aucune résistance au mouvement d'un corps solide quand ce mouvement ne tend pas à modifier la densité du milieu, que, sur la surface latérale de la tige, aucun ébranlement ne peut prendre naissance (*fig. 2*).

L'onde élémentaire créée par le déplacement de la tête  $\sigma$  de la tige n'intéressera donc pas la molécule d'air  $\alpha$

sur le pourtour de la surface  $\sigma$ . Il en résulte que élémentaire  $N$  d'une tige indéfinie ne pénétrera à l'arrière d'un plan normal à la direction du vent. Cette onde sera ainsi une demi-sphère de  $\alpha T$  limitée à l' $\mathcal{R}$  par ce plan.

Fig. 2.



ce plan, le long du grand cercle  $pq$ , les vitesses et dilatations des molécules d'air sont nulles. En un point défini par les coordonnées  $\psi$  et  $\lambda$ , elles sont comme  $A\varphi(\psi, \lambda)$ ,  $A$  étant une constante; la fonction est sujette à s'annuler pour  $\lambda = \psi = \frac{\pi}{2}$ .

Sur une tige de révolution dont  $\sigma$  est la section, la fonction  $\varphi$  ne contient pas  $\psi$ ; on a de plus  $\varphi(\lambda)$  maximum  $= 0$  et  $\varphi(-\lambda) = \varphi(\lambda)$ .

Sur la forme de la pointe de la tige, la variation des vitesses et dilatations, pour arriver sur la section  $pq$ , sera moins brusque.

À l'arrière de la tige, en  $\sigma'$ , les mêmes propriétés de l'élémentaire existent; le grand cercle  $p'q'$  jouira seule propriété d'avoir des vitesses et des dilatations nulles.

Sur l'onde  $N$  les vitesses sont dirigées centrifuges, elles sont centripètes dans le cas de l'onde réfléchie  $\mathcal{R}$ .

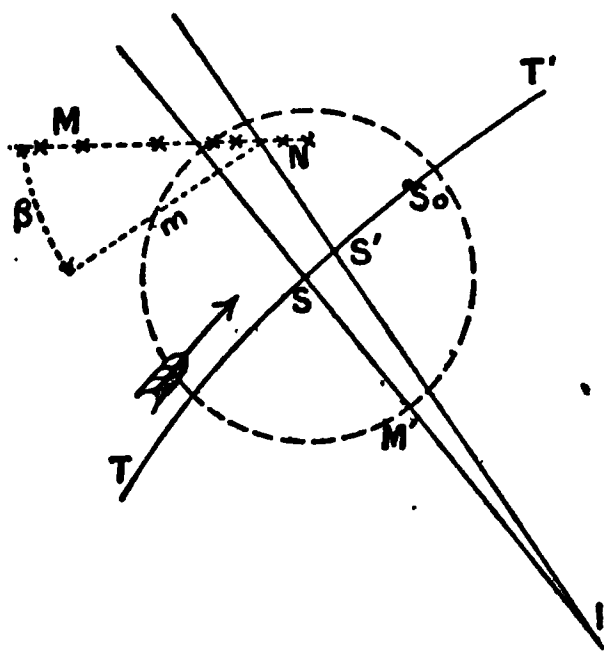
Si la tige se réduit à un point, les deux grands cercles  $p'q'$  coïncident et l'on peut énoncer le théorème suivant qui résume les propriétés précédentes :

Quand un point solide se meut dans un fluide, tout déplacement élémentaire de ce point crée une onde sphérique élémentaire qui se déplace dans le milieu avec la vitesse du son. Il existe sur cette sphère un grand cercle, normal au déplacement élémentaire du point et sur lequel l'état du milieu n'est pas modifié. Ce grand cercle sépare la demi-sphère  $N$  comprimée de la demi-sphère  $R$  dilatée.

## II. — ONDE NEUTRE.

6. *Définitions.* — Soit  $S$  une des positions du mobile sur la trajectoire  $TT'$ ;  $V$  est la vitesse qu'il possède en ce point. L'onde élémentaire qui a emporté dans le milieu l'ébranlement issu du point  $S$  sera, un temps  $t$  après son origine, sur la sphère de rayon  $at$ .

Fig. 3.



D'après ce qui a été dit précédemment aucun ébranlement ne se fera sentir sur le grand cercle  $MM'$  normal à la trajectoire en  $S$ .

Lorsque le point  $S$  se déplacera sur sa trajectoire, l'ensemble des grands cercles tels que  $MM'$ , correspondant aux différentes positions de  $S$ , formera au temps  $t$  une



surface, sur laquelle il n'y aura aucun ébran-  
du milieu.

surface, lieu des points de l'espace, qui, au temps  $t$ ,  
ont leur état naturel, sera désignée sous le nom  
*neutre*. Elle limite à l'arrière le champ acoustique  
à l'avant, au contraire, à l'avant le champ acous-  
tique.

*Équation de l'onde neutre.* — Nous supposons  
simplifier les équations que la trajectoire  $TT'$  est  
l'onde neutre aura donc pour trace sur le plan de  
section le lieu des points  $M$  et  $M'$ .

$S$ , la position actuelle du mobile que nous pren-  
ons pour origine des arcs  $s$  et des temps  $t$ . L'équation  
du mouvement sur la trajectoire sera  $s = f(t)$  en donnant  
 $t$  des valeurs négatives.

Prenons comme système de coordonnées la trajec-  
toire  $TT'$  elle-même et les normales successives à cette  
trajectoire;  $s$  désignant l'arc parcouru au temps  $t$  par le  
mobile,  $n$  désignant la longueur parcourue au même  
temps par l'ébranlement suivant la normale, on aura

$$s = f(t) \quad \text{et} \quad n = at.$$

L'équation de l'onde neutre sera donc avec ces axes

$$s = f\left(\frac{n}{a}\right).$$

*Tangente en un point.* — Soit  $S'$  un point voisin  
de  $S$

$$SS' = V dt.$$

Prenant  $S'N = a(t - dt)$ , le point  $N$  situé sur la nor-  
male à  $S'$  sera un point de l'onde neutre. Les deux  
droites  $MS$  et  $NS'$  se coupent en  $I$ , centre de la cour-  
bure de la trajectoire en  $S$ ; le rayon de courbure  $IS$  est  
noté par  $\rho$ .

Abaissons  $Nm$  perpendiculaire sur  $MS$ ; l'angle  $\beta = \widehat{MNm}$  sera l'angle de la tangente  $MN$  à l'onde neutre avec l'élément  $SS'$  de trajectoire.

On a

$$Mm = mN \tan \beta.$$

Or  $Mm$ , différence des longueurs  $MS$  et  $NS'$ , est égal à  $adt$ .

D'autre part, on peut écrire

$$\frac{Nm}{SS'} = \frac{IS + Sm}{IS} = \frac{\rho + at}{\rho},$$

d'où

$$Nm = V \left( 1 + \frac{at}{\rho} \right) dt.$$

On en déduit pour l'angle  $\beta$  la formule

$$\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 \pm \frac{at}{\rho}}.$$

Le signe  $+$  convient au point  $M$  situé du côté de la convexité de la trajectoire; le signe  $-$  convient au point  $M'$  situé du côté de la concavité.

9. *Discussion de la forme de l'onde neutre.* — La formule précédente permet de discuter facilement les propriétés de l'onde neutre d'une trajectoire déterminée.

Cette onde est toujours réelle, car  $\tan \beta$  peut prendre toutes les valeurs positives et négatives que lui impose le choix arbitraire de  $V$  et de  $\rho$ . L'onde neutre part du point  $S_0$  de la trajectoire, position actuelle du mobile;  $t$  étant égal à zéro, elle fait avec la trajectoire un angle  $\beta$  tel que  $\tan \beta = \frac{a}{V}$ , aussi bien pour la concavité que pour la convexité de la trajectoire.

Pour la trajectoire dans l'espace, c'est donc un cône

P. CHARBONNIER.

emi-angle au sommet tel que  $\tan \beta = \frac{a}{V}$

neutre à son point de départ.

e propage suivant les normales de la vitesse du son. Si l'on considère le neutre qui se déplace du côté de trajectoire, la tangente fait un angle  $\beta$  le

$$\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 + \frac{at}{\rho}}$$

onstamment et s'annule pour  $t = \infty$  : venue parallèle à la trajectoire.

au contraire le déplacement de l'onde la *concavité* de la trajectoire, il faut

$$\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 - \frac{at}{\rho}}$$

t de la même valeur en  $S_*$ ,

$$\beta = \arctan \frac{a}{V}$$

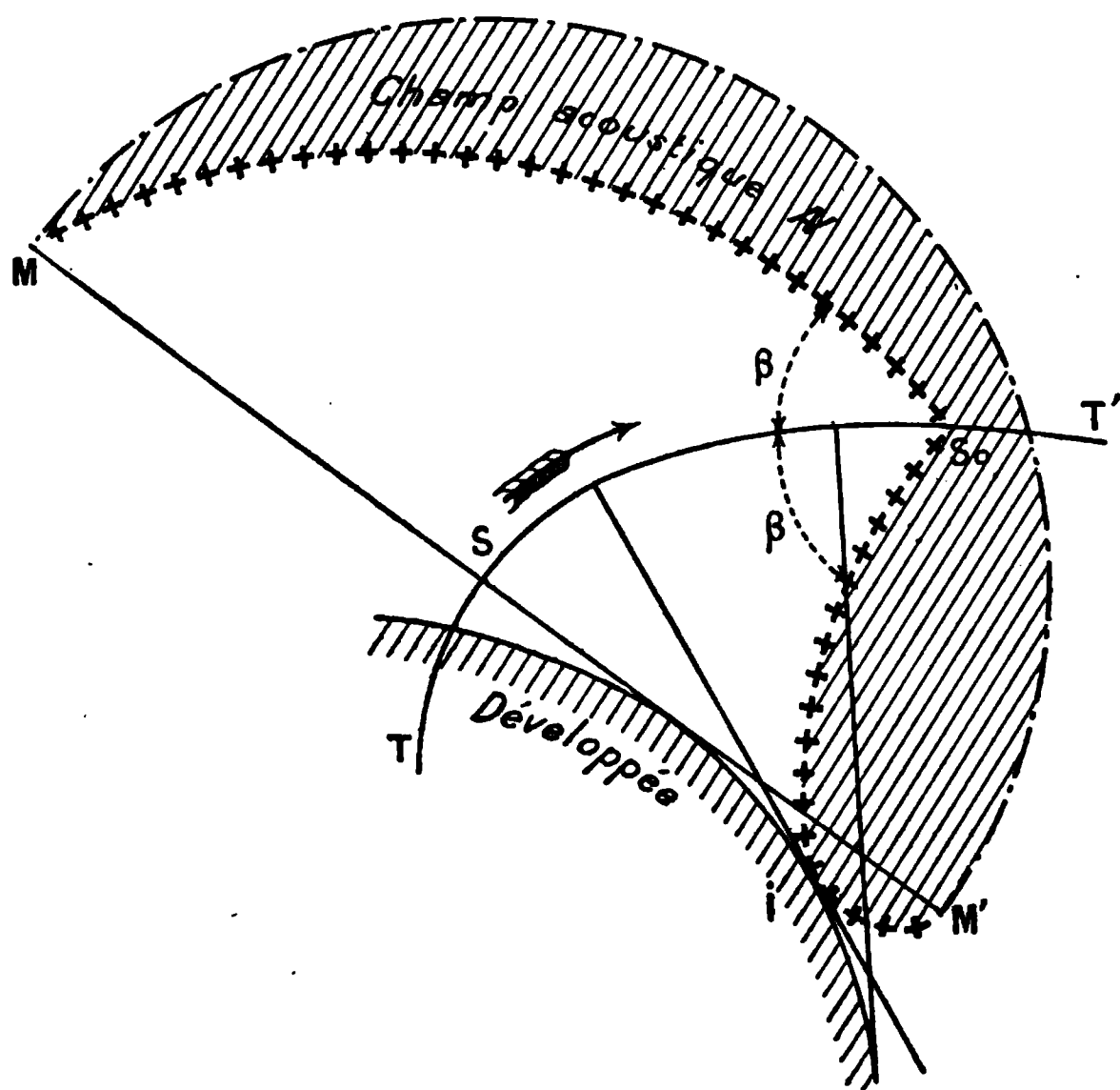
te jusqu'à la valeur  $\beta = \frac{\pi}{2}$  qui a lieu

onde neutre est venue rencontrer la jectoire et, puisque  $\beta = \frac{\pi}{2}$ , ces deux tes entre elles.

cune portion du champ acoustique  $N$ , limite à l'arrière, ne peut pénétrer la développée de la trajectoire. La neutre est représentée (comme elle le s figures ultérieures) par une courbe

en traits +++++, montre cette sorte de réflexion de l'onde neutre sur la développée en I. Le point I parcourt la développée de la trajectoire avec la vitesse du son.

Fig. 4.



Pour les valeurs de  $t > \frac{\rho}{a}$ ,  $\tan \beta$  est négatif (tangente en  $M'$ ) et  $\beta$  tend vers zéro pour  $t = \infty$ .

Entre  $\beta_1$  (tangente en  $M$ ) et  $\beta_2$  (tangente en  $M'$ ) on a constamment la relation

$$\cot \beta_1 + \cot \beta_2 = \frac{2V}{a}.$$

10. *Exemples.* — On peut rechercher la forme de l'onde neutre dans quelques cas particulièrement simples.

1° *Mouvement rectiligne uniforme.* — Dans ce cas  $\rho$  est infini; on a donc

$$\tan \beta = \frac{a}{V}.$$

P. CHARBONNIER.

tre est un cône circulaire droit dont le sommet est égal à  $\beta$ .

Fig. 5.



normale de propagation de l'onde neutre est

$$a \cos \beta.$$

ient rectiligne pendulaire. — Le point S (départ) et  $S_0$ , on a

$$SS_0 = 2l$$

de l'amplitude vibratoire. Si  $x$  est la distance au milieu O de  $SS_0$ , l'équation du mouvement sera

$$x = l \cos \frac{\pi t}{T}.$$

$$t = 0, \quad \text{on a} \quad x = l \text{ (point S),}$$

$$t = \frac{T}{2}, \quad \text{»} \quad x = 0 \text{ (point o),}$$

$$t = T, \quad \text{»} \quad x = -l \text{ (point } S_0),$$

durée d'une oscillation simple.  
ons de l'onde neutre seront donc

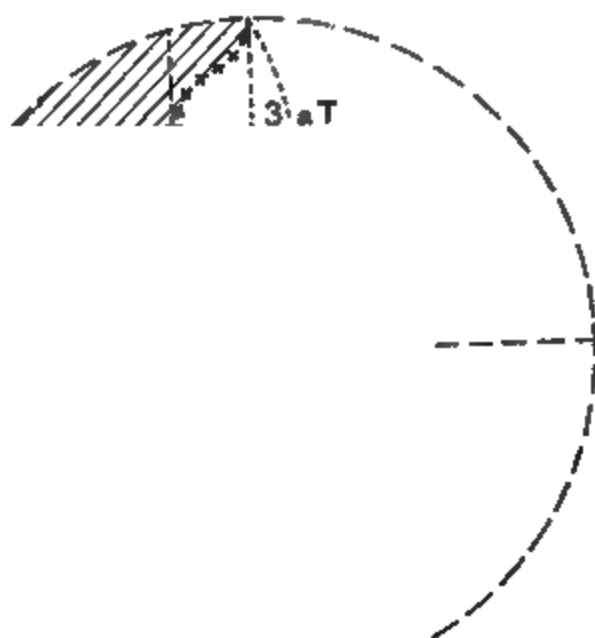
$$x = l \cos \frac{\pi t}{T}, \quad y = at,$$

ou

$$x = l \cos \frac{\pi}{T} \frac{y}{a}.$$

C'est une sinusoïde située entre  $x = l$  et  $x = -l$ . Elle

Fig. 6.



est représentée sur la figure 6 après trois oscillations simples, elle touche les droites  $l$  et  $-l$ , alternativement aux points  $aT$ ,  $2aT$ ,  $3aT$ .

La tangente en un point est donnée par la formule  $\text{tang } \beta = \frac{a}{V}$  (mouvement rectiligne).

Ici

$$V = \frac{dx}{dt} = - \frac{l\pi}{T} \sin \frac{\pi t}{T},$$

d'où

$$\text{tang } \beta = - \frac{aT}{l\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{l^2}}}.$$

On a  $\text{tang } \beta = \infty$ , pour  $x = \pm l$ .

Pour  $x = 0$ ,  $\text{tang } \beta = \frac{aT}{l\pi}$ .



L'onde de convexité, pour différentes valeurs de  $\omega$ , donne les rayons vecteurs suivants, en introduisant la durée  $T = \frac{2\pi R}{V}$  d'un tour complet :

$$\begin{array}{lll} \omega = 0, & r = R, & \text{point } S_0, \\ \omega = \frac{\pi}{2}, & r = R + \frac{aT}{4}, & \text{» } 1, \\ \omega = \pi, & r = R + \frac{aT}{2}, & \text{» } 2, \\ \omega = \frac{3\pi}{4}, & r = R + \frac{3aT}{4}, & \text{» } 3, \\ \omega = 2\pi, & r = R + aT & \text{» } 4. \end{array}$$

D'après la formule  $\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 + \frac{at}{\rho}}$ , comme on a ici  $\rho = R$  et  $r = R + at$ , on aura  $\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{R}{r}$ ; à l'origine on a  $\tan \beta = \frac{a}{V}$ .

Quand  $r$  grandit  $\tan \beta$  diminue jusqu'à la valeur zéro.

L'onde de concavité dont l'équation peut s'écrire

$$r = R - \frac{aT}{2\pi} \omega$$

a pour tangente  $\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{1}{1 - \frac{at}{\rho}}$  et, comme  $\rho = R$  et  $r = R - at$ , il viendra encore :  $\tan \beta = \frac{a}{V} \frac{R}{r}$ .

Elle part de  $S_0$  avec une tangente telle que  $\tan \beta = \frac{a}{V}$ .

Elle passe par l'origine C pour une valeur telle que

$$\omega = \frac{2\pi R}{aT} \quad \text{ou} \quad \omega = \frac{V}{a}$$

et en ce point la tangente est perpendiculaire sur le rayon vecteur. Cette propriété correspond dans la théorie géné-



théorème sur la développée qui, ici, se réduit à un

ès le passage par C, le rayon vecteur  $r$  prend des  
négatives.

de coupe la circonférence pour un angle

$$\omega = \frac{4\pi R}{aT} = \frac{2V}{a}.$$

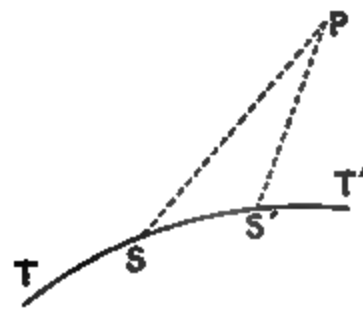
gure 7 montre la forme de l'onde neutre du mou-  
circulaire uniforme après une révolution complète.

nt  $4'$  est en deçà ou au delà de 2 suivant que  $V > \frac{\pi a}{2}$   
 $\frac{\pi a}{2}$ .

### III. — CHAMP ACOUSTIQUE SPHÉRIQUE.

*Définition.* — Lorsque, le mobile décrivant une  
aire quelconque, la vitesse  $V$  qu'il possède ne  
jamais la vitesse du son  $a$ , tous les ébranlements  
cessivement, viennent frapper un certain point P  
pace se succèdent en ce point dans l'ordre même  
ont pris naissance sur la trajectoire.

Fig. 8.



effet, pour que l'ébranlement émis en  $S'$  arrivât  
au même temps que l'ébranlement émis en  $S$ , posi-  
térieure du mobile, il faudrait que le temps  $\frac{PS}{a}$  fût

égal à la somme des  $t$ .

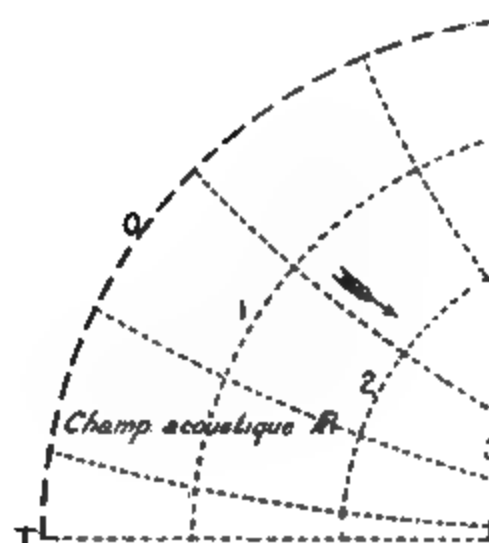
que  $\frac{PS - PS'}{a} = \frac{SS'}{V}$ .

Mais, comme on a tou  
ci-dessus ne pourra être

Il résulte, en particuli  
est la position initiale du  
sphérique ayant pour  $c$   
précédera constamment  
des points successifs de l  
ainsi, à l'avant, le *champ*  
rière l'onde neutre.

De même, elle limite  
tique  $R$  qui, à l'avant, e

C'est cette forme du  
l'hypothèse  $V < a$ , que  
tique sphérique.



12. *Représentation*  
*rique.* — On peut, dan  
bile sur sa trajectoire, co  
lieux des ébranlements

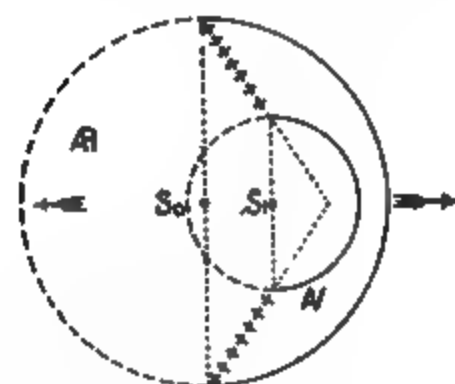
utes ces sphères s'emboîtent les unes dans les autres, les diamètres décroissants et donnent ainsi la forme du champ acoustique.

Fig. 9 représente l'ensemble des deux champs acoustiques que produit le mouvement rectiligne et uniforme d'un mobile S.

$S_0$  est la position à l'origine du mobile qui a été (après un temps T) venu en S;  $S_0, 1, 2, 3, \dots$  sont les centres respectifs des sphères successives émises;  $OS_0$  est la sphère *onde de front* du champ acoustique.

Les sphères sont homothétiques par rapport à la position actuelle du mobile. Pour savoir de quel point du champ TT' émane l'ébranlement parvenu en P, on joint SP et de prolonger cette droite en P', avec la sphère de centre  $S_0$ , de mener la tangente Pp et de tracer  $Pp$  parallèlement à  $S_0P'$ ; p est le point, centre de la sphère passant par P.

Fig. 10.



$S_0$  Point de départ du projectile  
 $S_1$  Point d'éclatement

On peut imaginer que, tout d'un coup, la source sonore se déplace, comme il arriverait, par exemple, dans le cas d'une explosion d'un projectile dans l'air. Le champ acoustique se déplacera alors isolément dans l'espace, formant une *onde de front* et une *onde de queue* sphériques.

13. *Filets fluides.* — Les vitesses propres des molécules d'air étant dirigées normalement aux ondes élémentaires, les filets fluides, à l'instant  $t$ , dans le champ acoustique, seront les trajectoires orthogonales des sphères élémentaires.

On peut aisément trouver l'équation différentielle de ces filets fluides dans le cas du mouvement rectiligne uniforme tout au moins (*fig. 9*).

Soit  $P$  un point de la sphère de centre  $p$  et de rayon  $at$ .

On a en outre  $pS = Vt$ .

Prenons  $SP = \rho$  comme rayon vecteur;  $\widehat{PST'} = \omega$  comme angle polaire.

L'angle  $I$  en  $P$  est l'angle que fait avec le rayon vecteur la tangente  $Pp$  à la courbe cherchée, puisque, par définition de la trajectoire orthogonale, la tangente doit être la normale de la sphère élémentaire passant en  $P$ .

Or, on a dans toute courbe en coordonnées polaires

$$\text{tang } I = \frac{\rho}{\left(\frac{d\rho}{d\omega}\right)}.$$

Dans le triangle  $SPp$ , on a

$$\frac{\rho}{\sin \lambda} = \frac{at}{\sin \omega} = \frac{Vt}{\sin I};$$

donc

$$\sin I = \frac{V}{a} \sin \omega,$$

et, par suite,

$$\cos I = \sqrt{1 - \frac{V^2}{a^2} \sin^2 \omega};$$

on obtient ainsi l'équation différentielle

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{a}{V} \frac{d\omega}{\sin \omega} \sqrt{1 - \frac{V^2}{a^2} \sin^2 \omega}.$$

P. CHARBONNIER.

$a$  le radical est toujours réel.

on a

$$\text{tang } I = \frac{V}{a} \frac{\sin \omega}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{a^2} \sin^2 \omega}},$$

2  $\text{tang } I = 0$ , soit pour  $\omega = 0$ , soit pour  $\omega = \pi$ .

, pour  $\text{tang } \omega = \frac{a}{V}$ , on trouve  $\text{tang } I = \cot \omega$ .

s filets fluides partent de S, pour  $\omega = \pi$ , tangent à la trajectoire TT', et dans le champ R; ils se recourbent, la concavité vers versent l'onde neutre pour une valeur

$$\text{tang } \omega = \frac{a}{V}$$

point leur tangente est perpendiculaire sur la ; ils entrent dans le champ acoustique N, et pour  $\omega = 0$  à devenir parallèles à la trajec-

ts fluides pourraient être dits *instantanés*, si lère le milieu où se propage le champ acoustique ils changent constamment de direction en un rminé. Mais ils représentent le régime permanent subsisterait autour d'un observateur entraîné projectile.

$V = a$ . — Toutes les sphères sont tangentes à la position actuelle S du mobile. On a pour différentielle des filets fluides

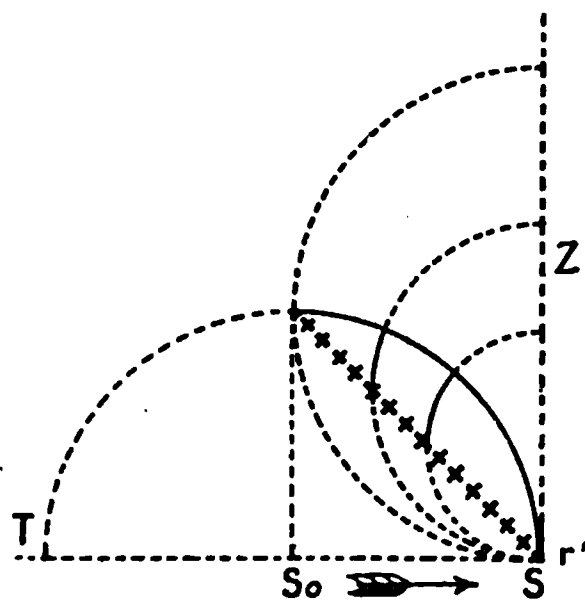
$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{d\omega \cos \omega}{\sin \omega};$$

$$\text{Log } \rho = \text{Log } \frac{\sin \omega}{\sin \alpha};$$

$$\rho = K \sin \omega.$$

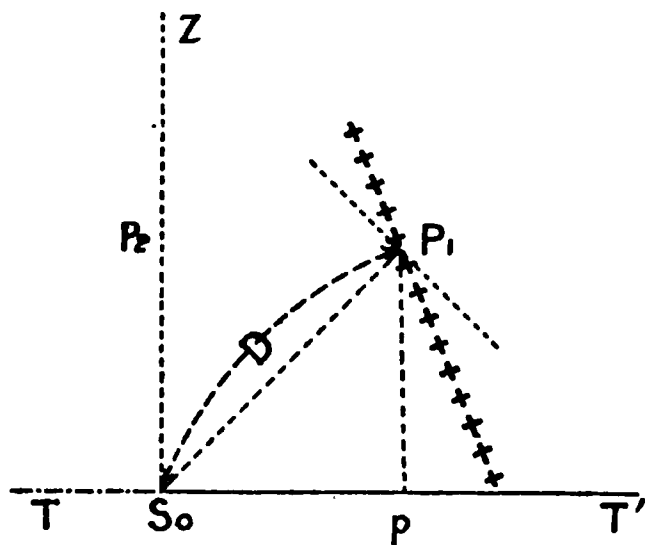
Ce sont des circonférences d'équation  $x^2 + y^2 = Ky$ . Elles viennent finir normalement à la verticale SZ de S; cette verticale représente la position limite de l'onde de front  $S_0$ , au bout d'un temps infini.

Fig. 11.



14. *Impressions d'un observateur dans le champ acoustique sphérique.* — Proposons-nous de rechercher de quelle manière pourra être affecté un observateur placé en un point *fixe* de l'espace que sillonne un mobile animé d'une vitesse  $V$  rectiligne et uniforme.

Fig. 12.



Soient  $S_0$  le point de départ du mobile,  $TT'$  la trajectoire,  $S_0Z$  un plan normal à  $TT'$  mené en  $S_0$ . L'observateur peut être en avant ou en arrière du plan  $S_0Z$ .

*Premier cas : L'observateur est en* distance du point  $P_1$  à l'origine  $S_0$ , *l* dans le champ acoustique un temps  $\theta =$  du mobile en  $S_0$ . A ce moment, une i due à la brusque variation de la vit d'air à la rencontre de l'onde de front, tera son oreille.

L'existence de deux oreilles, affecté un retard qui dépend de leur orientati normale à cette onde et qui est physiolo permet à l'observateur de juger de la di le bruit perçu. Il en rapportera l'origi droite  $P_1 S_0$ .

Si le mobile est lancé du point  $S_0$  p le bruit de la détonation qui se transi une vitesse qui devient très rapideme son, arrivera en  $P_1$  en même temps que champ acoustique et masquera le b dernier.

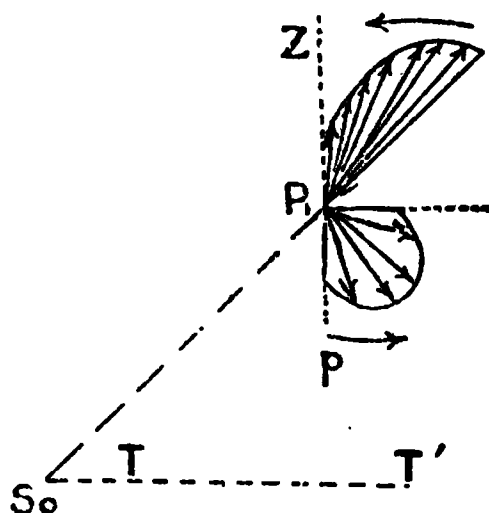
Une fois entré dans le champ acoust vitesses des molécules d'air varient l'observateur ne percevra plus d'imj l'effet produit sera celui d'un vent de d sité variant d'ailleurs à chaque instant.

L'onde neutre rencontrera l'observ temps  $\frac{S_0 P}{V} + \frac{P_1 P}{a}$ . S'il se trouve que si les vitesses propres des molécules qui varient très rapidement, l'observateur cevoir un bruit qui lui paraîtra émane de la perpendiculaire abaissée de  $P_1$  su

Pendant le séjour du point  $P_1$  dans tique  $N$ , la direction des vitesses pro d'air (qu'indiquerait un petit drapeau depuis  $S_0 P_1$  jusqu'à  $P_1 p$  et sa grandeu

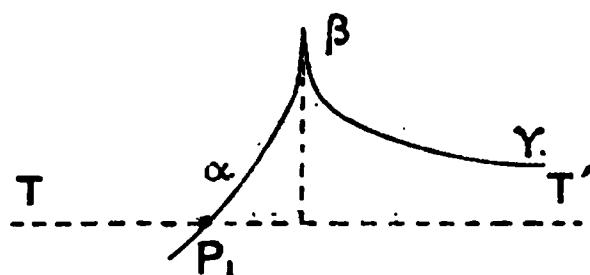
qui dépendent de la loi de répartition des vitesses sur l'onde élémentaire : en tout cas, la vitesse s'annule pour la direction  $P_1 p$ .

Fig. 13.



Animée de ces vitesses successives, la molécule d'air en  $P$  a décrit une petite trajectoire  $\alpha\beta$ , l'entraînant dans le sens du mouvement, mais l'écartant de sa direction.

Fig. 14.



Après le passage de l'onde neutre, l'observateur  $P_1$  va entrer dans le champ acoustique  $\mathcal{R}$  dont il ne sortira plus jusqu'à l'infini. Les vitesses propres des molécules, dirigées vers le mobile, varient de 0 à 0 et leur direction de  $\frac{\pi}{2}$  à 0. Ces vitesses présentent un maximum.

La molécule placée en  $P_1$ , après son élongation  $\alpha\beta$  due au champ acoustique  $\mathcal{N}$ , va être rappelée vers l'axe du mouvement et attirée dans le sens de mouvement (trajectoire  $\beta\gamma$ ). Cet appel aura lieu pendant un temps infini.

A ce moment, l'atmosphère tout entière, qu'englobe complètement le champ acoustique, sera donc entraînée



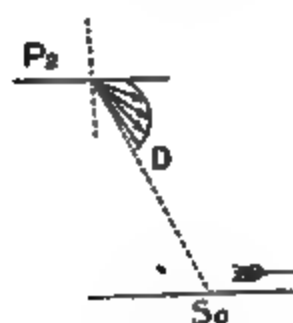
P. CHARBONNIEU

vement continu dans la d  
s lois de ce mouvement  
space suivant sa position  
aire du mobile; elles déj  
et pour la répartition des  
res élémentaires.

ie cas : *L'observateur*

mp acoustique  $R$ , un te  
en  $S_0$ ; il perçoit un bruit  
it dans le champ acousti

Fig. 15.



les y décroissent jusqu'à  
d'une molécule sera la pa  
édent.

#### IV. — CHAMP ACOUSTIQUE

z sonore. — Nous allons  
 $V > a$ .

e se trouvera alors const  
e rayon  $at$  sur laquelle  
mier ébranlement.

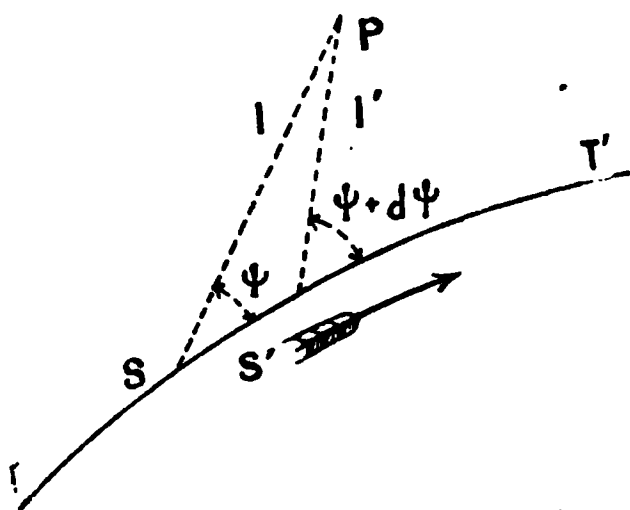
ajectoire  $TT'$ , on pour  
 $S'$ , d'où émanent les ef  
n point  $P$  de l'espace.  
és  $S$  et  $P$ , de choisir

point  $S'$  tel que

$$\frac{PS}{a} = \frac{SS'}{V} + \frac{PS'}{a} \quad \text{ou bien} \quad \frac{l - l'}{a} = \frac{SS'}{V},$$

ce qui est toujours possible quand on a  $V > a$ .

Fig. 16.



A chaque point tel que  $P$  de la sphère élémentaire issue de  $S$  se trouve ainsi associé un second point  $S'$  de la trajectoire, situé tantôt en avant de  $S$ , tantôt en arrière. Il existera donc un point  $P_1$  sur cette sphère de rayon  $r$  et de centre  $S$ , qui sera tel que les deux ébranlements qui y parviennent simultanément émanent de deux points infiniment voisins.

La position du point  $P_1$  est facile à déterminer :

Posons

$$l' = l - dl.$$

La condition de simultanéité des ébranlements donne

$$\frac{dl}{a} = \frac{SS'}{V}.$$

Or, dans le triangle  $PSS'$ , on a

$$\frac{SS'}{d\psi} = \frac{l - dl}{\sin \psi} = \frac{l}{\sin(\psi + d\psi)},$$

d'où

$$SS' = \frac{l d\psi}{\sin \psi} \quad \text{et} \quad dl \sin \psi = l \cos \psi d\psi.$$



Soit  $l$  la distance SP qui est parcourue avec la vitesse  $a$  du son.

La somme

$$\theta = t + \frac{l}{a}$$

doit être un minimum.

Pour cela, il faut :

1° Que la dérivée  $\frac{d\theta}{dt}$  soit nulle ;

2° Que la dérivée seconde  $\frac{d^2\theta}{dt^2}$  soit positive.

La première condition donne

$$\frac{dl}{dt} = -a;$$

comme dans le triangle SPS' on a

$$dl = -SS' \cos \psi = -V dt \cos \psi,$$

il vient

$$\cos \psi = \frac{a}{V}.$$

C'est la définition du cône sonore en S telle qu'elle résulte du numéro précédent.

C. Q. F. D.

La condition  $\frac{d^2\theta}{dt^2}$  sera discutée au prochain paragraphe.

17. *Onde sonore.* — L'intersection de deux sphères élémentaires infiniment voisines est la courbe suivant laquelle ces sphères touchent leur enveloppe.

Cette enveloppe forme, dans l'hypothèse  $V > a$ , la limite avant du champ acoustique  $A$ . Elle est le lieu des points qui sont au même instant atteints par les bruits émanés des différents points de la trajectoire. Cette propriété justifie son nom d'*onde sonore*.

Elle jouit, en outre, des propriétés suivantes :

Elle touche chaque sphère élémentaire suivant un petit cercle de rayon  $l \sin \psi$  ; elle est normale aux cônes sonores



on a, pour l'angle  $KSS_0$  ou  $\beta$ ,

$$\tan \beta = \frac{V}{a}$$

et, pour l'angle  $ISS_0$  ou  $\varphi$ ,

$$\sin \varphi = \frac{V}{a}.$$

Le champ acoustique  $N$  se compose de trois parties distinctes :

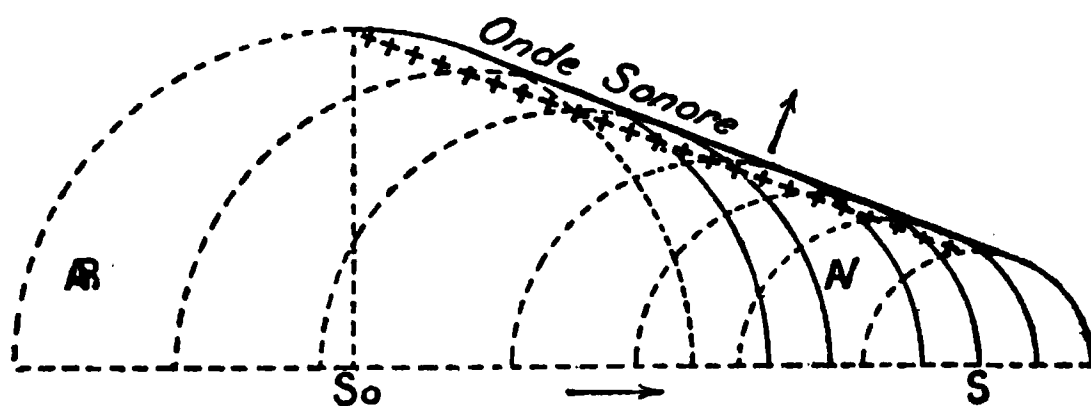
1° Entre l'onde neutre et la sphère élémentaire de centre  $S_0$  (partie KIM), on ne rencontre en un point qu'une seule onde élémentaire;

2° Entre la sphère de centre  $S_0$ , l'onde neutre et l'onde sonore (partie IMS) en un point passent deux sphères élémentaires;

3° Entre la sphère de centre  $S_0$  et l'onde neutre (partie MNS) il n'y a de nouveau, en un point, qu'une sphère élémentaire du champ acoustique  $N$ .

Le champ acoustique  $R$  est de forme beaucoup plus simple; il est limité d'une part par l'onde neutre, d'autre part par la sphère  $S_0$ . Il comporte la partie MNS commune avec le champ acoustique  $N$ .

Fig. 19.

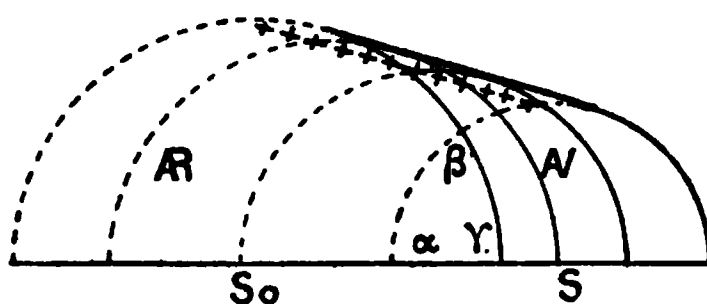


Le cas de l'explosion d'un projectile dans l'air est représenté par la figure 19.

Lorsque la sphère  $S$  et la sphère  $S_0$  se seront agrandies

jusqu'à se rencontrer, la lunule  $\alpha\beta\gamma$  comprise entre elles reviendra au repos (*fig. 20*).

Fig. 20.



19. *Filets fluides.* — L'équation différentielle du n° 13 qui définit les filets fluides est aussi valable dans le cas de  $V > a$ . Ils ne sont réels que si  $\sin \omega < \frac{a}{V}$ , ce qui veut dire qu'ils n'existent pas en dehors de l'onde sonore. Pour  $\sin \omega = \frac{a}{V}$  on a

$$\text{tang } I = \infty.$$

Donc les filets fluides viennent toucher normalement l'onde sonore. Ils y subissent une sorte de réflexion.

D'ailleurs ils jouissent, dans le cas de  $V > a$ , des propriétés établies pour  $V < a$  relativement à la tangente horizontale en S, à leur rencontre orthogonale avec les sphères élémentaires, à leur tangente verticale au passage de l'onde neutre.

La figure 18 indique la forme des filets fluides suivant les différentes régions du champ acoustique.

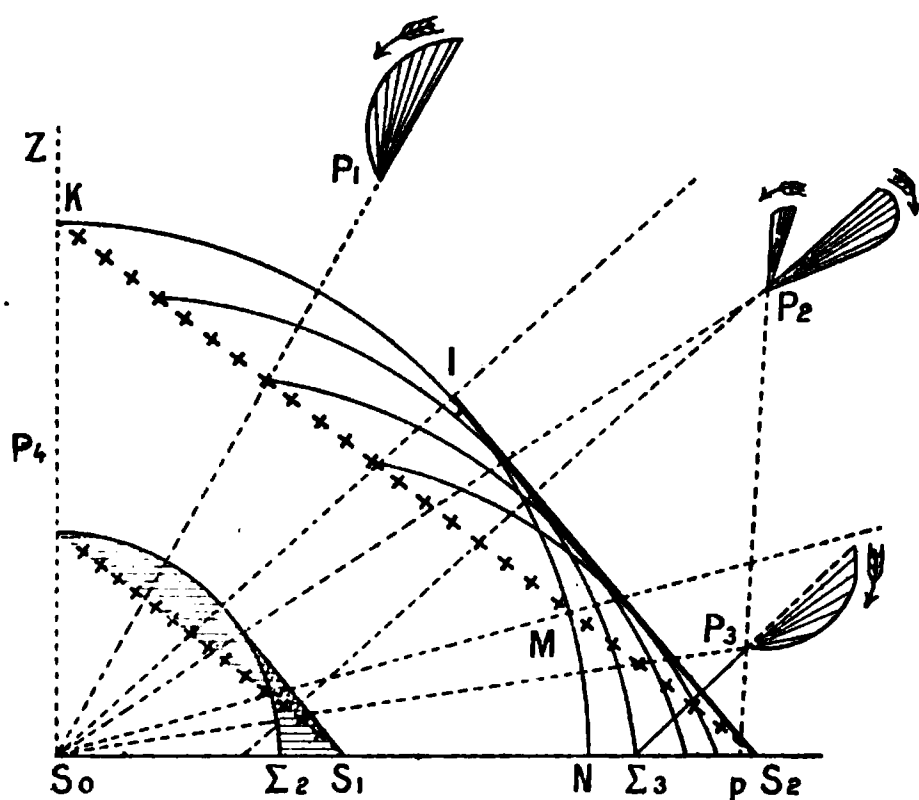
20. *Impressions d'un observateur dans le champ acoustique conique.* — Considérons seulement le champ acoustique N qu'on peut imaginer séparé du champ acoustique R en supposant le mouvement d'une longue tige (n° 5).

$S_0$  est la position initiale du mobile,  $S_1$  et  $S_2$  deux positions ultérieures. Les deux champs acoustiques  $S_1$  et  $S_2$  sont homothétiques l'un de l'autre et tout l'espace va être

balayé par le déplacement du champ acoustique suivant cette loi.

Il y a lieu de considérer quatre régions distinctes de l'espace  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ .

Fig. 21.



La région  $P_4$  est située en arrière du plan normal en  $S_0$  à la trajectoire. Aucun mouvement venant du champ acoustique  $N$  n'atteindra le point  $P_4$ .

*Région  $P_1$ . Angle  $KS_0I$ .* — Dans cette région, les impressions de l'observateur  $P_1$ , la direction des vitesses, le déplacement des molécules d'air seront identiquement les mêmes que ceux du point  $P_1$  du champ acoustique sphérique (n° 14).

*Région  $P_2$ . Angle  $IS_0M$ .* — Le point  $P_2$  est atteint par l'onde sonore un temps  $\frac{S_0\Sigma_2}{V} + \frac{P_2\Sigma_2}{a}$  après le départ du projectile en  $S_0$ ;  $\Sigma_2$  est le sommet du cône sonore qui correspond au point  $P_2$  et qui produira l'impression d'un bruit sur l'oreille de l'observateur. Au passage de l'onde sonore, les vitesses des molécules en  $P_2$  sont normales à l'onde sonore.

Ces vitesses changent brusquement de direction et



d'intensité lorsque la sphère initiale vient à passer par  $P_2$ , un temps  $\frac{P_2 S_0}{a}$  après le départ du projectile. Un nouveau bruit sera donc perçu par l'observateur, très rapproché du premier; leur différence sera

$$\frac{S_0 \Sigma}{V} + \frac{P_2 \Sigma_2 - P_2 S_0}{a}.$$

Dans le cas du tir d'un canon, ce bruit se superposera au bruit de la détonation.

Entre la sphère initiale et l'onde neutre, les vitesses varieront progressivement pour finir à zéro.

Le passage de l'onde neutre en  $P_2$  aura lieu un temps  $\frac{S_0 p}{V} + \frac{P_2 p}{a}$  après le départ, de sorte que le séjour du point  $P_2$  dans le champ acoustique  $N$  durera

$$\frac{\Sigma_2 p}{V} - \frac{P_2 \Sigma_2 - P_2 p}{a}.$$

*Région  $P_3$ . Angle  $MS_0S_2$ .* — Premier bruit au passage de l'onde sonore; variation progressive des vitesses; passage de l'onde neutre sans choc; sortie du champ acoustique avec une vitesse finie, c'est-à-dire choc et, par conséquent, bruit superposé au bruit de la détonation.

La discussion de la durée des différentes phases est analogue à celle faite précédemment pour  $P_2$ .

*Champ acoustique  $\mathcal{R}$ .* — Les phénomènes sont analogues à ceux qui se passent dans le champ acoustique sphérique  $\mathcal{R}$ .

A remarquer que, dans la région  $P_3$ , le champ acoustique  $N$  et le champ acoustique  $\mathcal{R}$  ont, pour le cas d'un point mobile, une région commune  $MNS_2$ .

## V. — FORME DE L'ONDE SONORE.

21. *Enveloppe sonore.* — La dénomination de *cône sonore*, adoptée pour le cône droit qui fait en un point de la trajectoire un angle  $\psi$  tel que  $\cos \psi = \frac{a}{V}$ , a été justifiée par ce qui a été dit au sujet de la direction dans laquelle se propage le son émané du mobile.

L'*onde sonore* qui renferme à chaque instant tous les points simultanément sonores de l'espace est une surface constamment normale aux génératrices du cône sonore qu'elle suit avec la vitesse  $a$  du son.

L'onde sonore est donc à l'instant  $t$  une des développantes de l'enveloppe des cônes sonores et, pour déterminer la forme de l'onde sonore pour toutes ses positions successives, il suffit de déterminer cette enveloppe.

Cette surface, enveloppe des cônes sonores, sera dite *enveloppe sonore* et nous l'étudierons dans le cas d'une trajectoire plane.

22. *Construction géométrique de l'enveloppe sonore.* — Soient  $S$  et  $S'$  deux points voisins pris sur la trajectoire  $TT'$ . Les deux génératrices du cône sonore se coupent en  $I$ , et c'est le point dont on veut chercher le lieu géométrique. Soit  $\varepsilon$  l'angle de contingence de la trajectoire.

On a dans le triangle  $ISS'$  (*fig. 22*)

$$\frac{l}{\sin(\psi - \varepsilon - d\psi)} = \frac{V dt}{\varepsilon + d\psi},$$

ou bien

$$(1) \quad l(d\psi + \varepsilon) = V \sin \psi dt.$$

D'autre part, la définition de l'angle  $\psi$  donne

$$\cos \psi = \frac{a}{V},$$

d'où

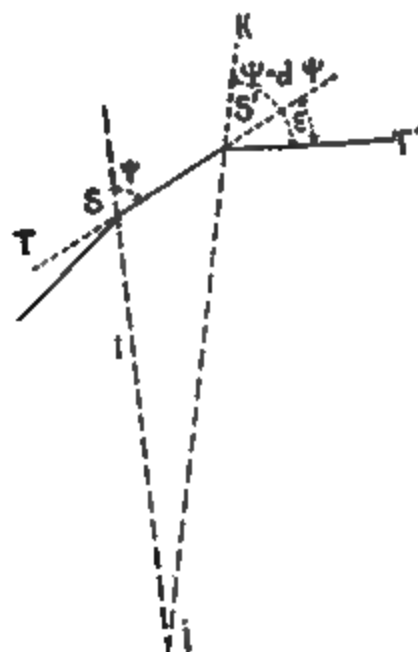
$$(2) \quad \sin \psi \, d\psi = \frac{a}{V^2} dV.$$

Enfin, la définition de l'angle de contingence permet d'écrire

$$(3) \quad \rho \dot{\psi} = V \, dt,$$

$\rho$  étant le rayon de courbure de la trajectoire.

Fig. 22.



Éliminant  $\epsilon$  et  $d\psi$  entre les relations (1), (2) et (3), il vient

$$l \frac{a}{V^2} \frac{dV}{dt} + \frac{lV}{\rho} \sin \psi = V \sin^2 \psi.$$

Appelons  $J_T$  l'accélération tangentielle,  $J_N$  l'accélération normale du mouvement du mobile sur la trajectoire.

Comme par définition

$$J_T = \frac{dV}{dt}, \quad J_N = \frac{V^2}{\rho},$$

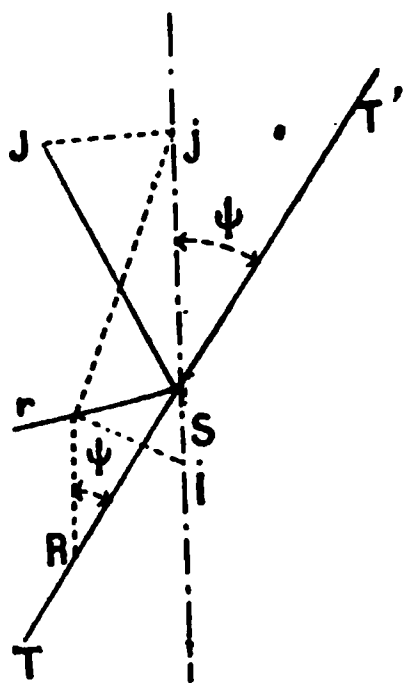
l'équation qui précède peut s'écrire <sup>(1)</sup>

$$l(J_T \cos \psi + J_N \sin \psi) = V^2 \sin^2 \psi.$$

Or, la parenthèse n'est autre chose que la projection de l'accélération totale  $J$  changée de signe sur la génératrice du cône sonore.

On en déduit la construction suivante du point  $I$  (*fig. 23*). Porter en sens inverse de sa direction l'accélé-

Fig. 23.



ration totale  $SJ$ ; la projeter en  $j$  sur la génératrice du cône sonore; porter sur la tangente à la trajectoire en  $SR$  la vitesse  $V$ ; la projeter en  $r$  sur la normale en  $S$  à la génératrice : joindre  $jr$  et mener  $rI$  perpendiculaire sur  $jr$ . On a ainsi un point  $I$  de l'enveloppe, car on a

$$\overline{rS}^2 = SISj \quad \text{et} \quad rS = RS \sin \psi.$$

(<sup>1</sup>) Dans la démonstration on a supposé : 1° la courbure de la trajectoire tournée du côté du point  $I$  ( $\varepsilon$  positif); 2°  $\frac{dV}{dt}$  négatif, en prenant dans la formule (1)  $\psi - d\psi$  pour l'angle  $KS'T'$ ; car on a d'après (2)

$$\sin \psi \frac{d\psi}{dt} = \frac{a}{V^2} \frac{dV}{dt},$$

donc  $d\psi$  est du même signe que  $dV$ . Il en résulte que l'accélération totale  $J$  est dirigée du même côté que le point  $I$ .

IER.

$Sj,$

$I_N \sin \psi,$

C. Q. F. D.

ion  $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$ . — La pro-  
re déterminée par la con-  
16, exige que l'on ait

$$\frac{dl}{dt},$$

direction, l'accélération

$T'$

$J$

$X$

rajectoire; soit  $SM$  la gé-  
qui fait l'angle  $\psi$  avec la  
 $SJ$  et de  $SM$  (fig. 24).

Rapportons la trajectoire à des coordonnées polaires de pôle M, de rayon vecteur  $l$ , d'angle polaire  $\alpha$  (MX étant une direction quelconque).

Dans ce système de coordonnées ( $l, \alpha$ ) la composante de l'accélération suivant le rayon vecteur est

$$\frac{d^2 l}{dt^2} - l \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2,$$

et cette quantité sera égale à  $-J \cos \gamma$ , le signe  $-$  s'introduisant d'après les considérations de la note du numéro précédent. On a donc

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = l \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2 - J \cos \gamma.$$

Mais, dans le triangle infiniment petit MSS', on a

$$\frac{V dt}{d\alpha} = \frac{l}{\sin \psi}.$$

On a donc

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{V^2 \sin^2 \psi}{l} - J \cos \gamma.$$

La condition  $\frac{d^2 \theta}{dt^2}$  revient donc à

$$J \cos \gamma < \frac{V^2 \sin^2 \psi}{l}.$$

Le point M, pour lequel on a

$$J \cos \gamma = \frac{V^2 \sin^2 \psi}{l},$$

coïncide ainsi avec le point I du numéro précédent où le cône sonore touche l'enveloppe sonore. Entre la trajectoire et le point I, on a

$$J \cos \gamma < \frac{V^2 \sin^2 \psi}{l},$$

au point I, on a

$$J \cos \gamma = \frac{V^2 \sin^2 \psi}{l};$$

au delà du point I, on a

$$J \cos \gamma > \frac{V^2 \sin^2 \psi}{l}.$$

**24. Génération de l'onde sonore.** — Supposons tracée, par le procédé géométrique du n° 22, l'*enveloppe sonore* correspondant au mouvement du mobile sur sa trajectoire TT'.

L'*onde sonore* à un instant  $t$  est une des développées de l'enveloppe sonore. L'onde sonore ne pénétrera donc jamais à l'intérieur de l'enveloppe sur laquelle elle se réfléchira en lui *étant normale* au point de contact. Il existera ainsi un point de rebroussement qui parcourra l'enveloppe sonore avec la vitesse du son.

L'enveloppe sonore, pour laquelle la condition  $\frac{d^2 \theta}{dt^2} = 0$  est remplie, sépare les deux régions de l'espace dont l'une, intérieure à l'enveloppe, est inaccessible à l'onde sonore.

La figure 25 représente une des positions de l'onde sonore correspondant à la position actuelle S du mobile.

Le point de rebroussement est en I sur l'enveloppe sonore.

Examinons sur cette figure particulière les impressions sonores d'un observateur placé dans le plan. Nous supposons l'origine du mouvement très éloignée, de manière à ne conserver que le phénomène simple du passage de l'onde sonore; nous nous plaçons donc dans la région P, du n° 20.

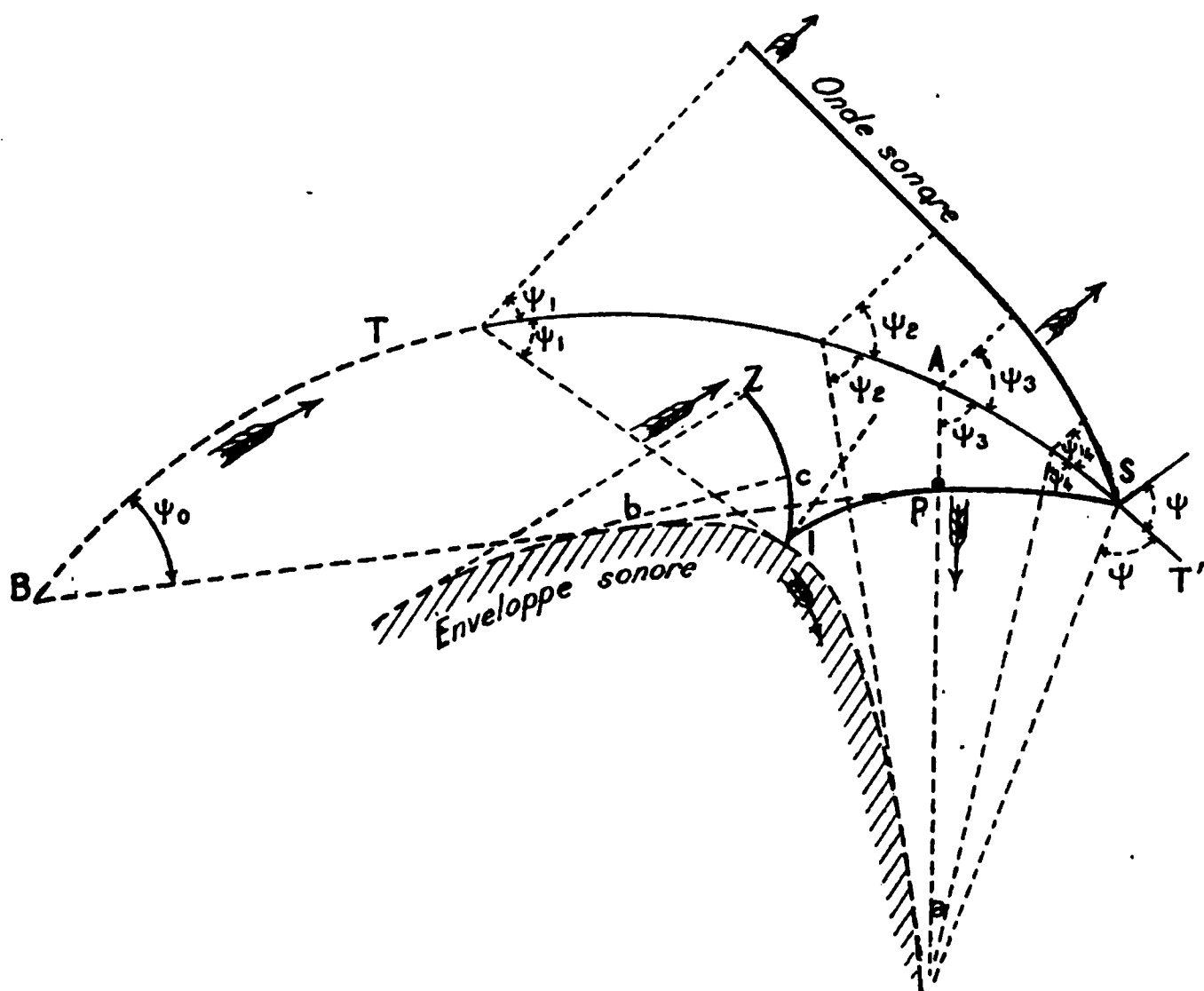
Considérons l'observateur en P. A l'instant actuel il est atteint par l'onde sonore émanée du point A de la trajectoire, sommet du cône sonore qui passe en P; on obtient

ce point P en menant la tangente Pa à l'enveloppe sonore. Ce point A correspond aux deux conditions

$$\frac{d\theta}{dt} = 0, \quad \frac{d^2\theta}{dt^2} > 0.$$

Mais du point P on peut mener une seconde tangente Pb à l'enveloppe sonore; elle correspond à la

Fig. 25.



branche rebroussée IZ de l'onde sonore et est la génératrice du cône sonore de sommet B, rencontre de Pb et de la trajectoire.

Ainsi, en P, on entendra un second bruit postérieur au premier, dont l'intervalle avec le premier sera un temps  $\frac{Pc}{a}$  et qui émanera du point B de la trajectoire. Ce bruit correspond analytiquement aux deux conditions

$$\frac{d\theta}{dt} = 0, \quad \frac{d^2\theta}{dt^2} < 0.$$





déterminé si l'on connaît à chaque instant l'*onde neutre*, l'*enveloppe sonore* et l'*onde sonore*.

Ce sont les tracés de ces courbes que nous allons déterminer.

*a. Onde neutre.* — Supposons que le mobile soit parti du repos  $S_0$  et qu'il ait été abandonné librement à la seule action de la pesanteur.

Soit  $S$  sa position actuelle lorsqu'il est tombé de la hauteur  $z_0$ . Sa vitesse actuelle est  $V = \sqrt{2gz_0}$  (*fig. 26*).

$N$  étant un point de l'*onde neutre*, dont les coordonnées seront  $\xi$  et  $\chi$ , et  $\tau$  étant le temps mis par le mobile pour aller de  $A$  en  $S$ , on aura

$$\xi = a\tau, \quad \chi = AS;$$

$t$  étant le temps mis pour aller de  $S_0$  en  $S$ , on a

$$t = \sqrt{\frac{2z_0}{g}};$$

$t'$  étant le temps mis pour aller de  $S_0$  en  $A$ , on a

$$t' = \sqrt{\frac{2(z_0 - \chi)}{g}},$$

d'où

$$\tau = t - t' = \sqrt{\frac{2z_0}{g}} - \sqrt{\frac{2(z_0 - \chi)}{g}} = \frac{1}{g}(V - \sqrt{V^2 - 2g\chi}).$$

L'équation de l'*onde neutre* est donc

$$\frac{g\xi}{a} = V - \sqrt{V^2 - 2g\chi},$$

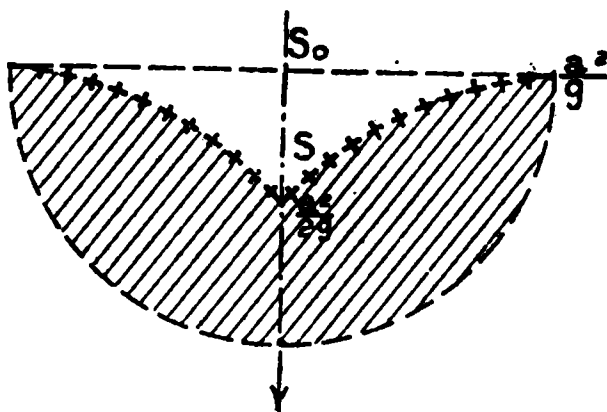
ou bien

$$\xi^2 - 2\frac{aV}{g}\xi + \frac{2a^2}{g}\chi = 0.$$

C'est une parabole à axe vertical qui passe au point  $S$ , où elle a pour tangente  $\frac{a}{V}$  et qui a son sommet sur l'horizontale menée par  $S_0$  en un point  $\xi = \frac{aV}{g}$ .

La figure 27 représente le champ acoustique sphérique au moment où, le point S ayant parcouru une hauteur  $z_0 = \frac{a^2}{2g}$ , sa vitesse est devenue égale à celle du son.

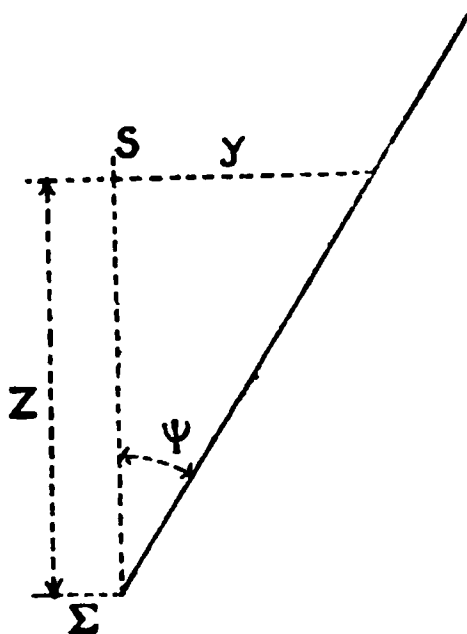
Fig. 27.



On doit remarquer que, sur toute la sphère de front, les vitesses propres des molécules d'air sont nulles, car le mobile est parti de la vitesse zéro.

*b. Enveloppe sonore.* — Prenons maintenant comme

Fig. 28.



origine le point S ci-dessus déterminé, où la vitesse du projectile a la vitesse  $a$  du son et supposons que le mouvement de haut en bas continue. Soit  $\Sigma$  sa position actuelle à la distance  $Z$  de S.

La vitesse  $V$  en  $\Sigma$  est telle que  $V^2 = a^2 + 2gZ$ .

L'angle  $\psi$  des génératrices sonores en  $\Sigma$  est tel que

$\cos \psi = \frac{a}{V}$ . L'équation d'une des génératrices étant

$$y = Z \tan \psi + n,$$

on aura, en faisant  $y = 0$ , pour déterminer  $n$ , l'équation suivante où  $Z$  est remplacé par sa valeur

$$n = - \frac{V^2 - a^2}{2g} \tan \psi.$$

L'équation de la génératrice sonore sera donc

$$y = Z \tan \psi - \frac{V^2 - a^2}{2g} \tan \psi,$$

et comme, d'après  $\cos \psi = \frac{a}{V}$ , on a

$$\tan^2 \psi = \frac{V^2 - a^2}{a^2},$$

on peut écrire

$$y = Z \tan \psi - \frac{a^2}{2g} \tan^3 \psi.$$

En différentiant cette équation par rapport à  $\psi$ , on a

$$Z = \frac{3a^2}{2g} \tan^2 \psi,$$

et éliminant  $\tan \psi$  entre cette équation et l'équation de la génératrice sonore, il vient pour l'équation de l'enveloppe sonore

$$y^2 = \frac{8}{27} \frac{gZ^3}{a^2}.$$

C'est la développée d'une parabole dont le sommet est en un point situé à une hauteur  $\frac{a^2}{g}$  au-dessus du point S.

La figure 29 représente la forme du champ acoustique pour une position de  $\Sigma$  telle que la vitesse du mobile soit devenue égale à  $2a$ . Le mobile est arrivé alors sur l'onde

P. CHARBONNIER.

e initiale émanée du point  $S_0$  q  
ment.

Fig. 29.

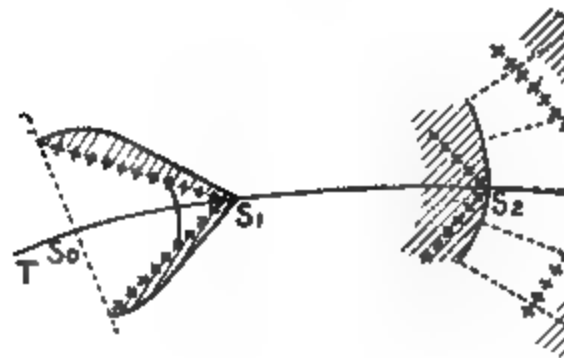
nde sonore du point  $\Sigma$  touche  
sonore qui passe au point  $S$  et s  
en ces points.

observateur placé en  $\epsilon$  entend  
1. Les points 1 et 2 seront respec  
trajectoire d'où émanent les bru  
dre.

observateur placé en  $\epsilon'$  n'entend

*Cas d'une trajectoire.* — Da  
re quelconque  $TT'$ , on pourra d

Fig. 30.



étant la position initiale du mobi  
 $S_1$  correspond au cas de  $V > a$ .

Au point  $S_2$ , la vitesse  $V$  sera devenue égale à  $a$ . L'onde sonore devient normale à la trajectoire et l'onde neutre fait avec cette trajectoire un angle de  $45^\circ$ .

A partir de ce moment  $V$  devient  $< a$ . L'onde neutre et l'onde sonore se séparent. La première continue à passer par la position actuelle  $S_3$  du mobile; la deuxième la précède et résulte du déplacement de l'onde en  $S_2$  avec la vitesse  $a$  suivant les normales à cette onde  $S_2$ .

Comme exemples, on pourra traiter les problèmes suivants :

1° Mouvement rectiligne vertical de bas en haut <sup>(1)</sup>.

2° Mouvement rectiligne horizontal dans l'air <sup>(2)</sup>.

3° Mouvement parabolique d'un projectile <sup>(3)</sup>.

Et déterminer les champs acoustiques correspondants.

<sup>(1)</sup> Prendre les formules du vide.

<sup>(2)</sup> Prendre les formules

$$x = \frac{D(v) - D(V_0)}{c}, \quad t = \frac{S(v) - S(V_0)}{c},$$

avec

$$D(v) = - \int_w^v \frac{v \, dv}{F(v)},$$

$c$  est le coefficient balistique;

$F(v)$  la fonction représentant la résistance de l'air

$$S(v) = - \int_w^v \frac{dv}{F(v)}.$$

Appliquer au cas de  $F(v) = B_n n^2$ .

<sup>(3)</sup> Prendre les formules du vide et supposer que la vitesse horizontale est constamment égale à  $a$ .

## CHAPITRE II.

## Applications.

## I. — THÉORIE DU TONNERRE.

27. *Hypothèse.* — La théorie du champ acoustique paraît susceptible d'expliquer très simplement les phénomènes sonores qui accompagnent la production d'un éclair.

L'hypothèse nécessaire et suffisante pour pouvoir traiter la question consiste à admettre que l'étincelle électrique qui constitue l'éclair et qui va du nuage A au nuage B traverse l'air en l'ébranlant d'une manière continue, à la façon d'un point matériel animé d'une très grande vitesse qui irait de A à B.

28. THÉORÈME. — La vitesse de propagation de l'éclair de A en B pouvant être considérée comme infiniment grande par rapport à la vitesse  $a$  de propagation du son dans l'air, il en résulte que *l'enveloppe sonore est la développée de l'éclair.*

En effet, d'après la formule  $\cos \psi = \frac{a}{V}$ , on voit que  $\psi = \frac{\pi}{2}$  si  $V = \infty$ . Donc, toutes les génératrices du cône sonore sont normales à la trajectoire (éclair) et leur enveloppe est la développée de l'éclair.

29. *Corollaires.* — Considérons alors la surface enveloppe des plans normaux en chaque point de l'éclair. Celui-ci est supposé constitué soit par une seule branche, quelque compliquée qu'en soit la forme, soit par une branche principale et autant de ramifications qu'on voudra.

La surface enveloppe des plans normaux est *l'enveloppe sonore* de l'éclair.

Soit alors P un observateur placé en un point quel-

conque de l'espace; par le point P menons un cône tangent à l'enveloppe sonore. Les propriétés suivantes résultent immédiatement de la théorie du champ acoustique :

I. *Si le cône de sommet P et tangent à l'enveloppe sonore coupe l'éclair en  $n$  points, l'observateur P entendra  $n$  coups de tonnerre.*

II. *Les  $n$  points d'où émanent les coups de tonnerre entendus sont les pieds des normales abaissées du point P sur l'éclair.*

III. *A la plus courte de ces normales, de longueur D, correspond le premier coup de tonnerre qui est entendu par l'observateur un temps  $\frac{D}{a}$  après l'éclair.*

IV. *L'intervalle de temps qui sépare un coup de tonnerre du premier est égal à la différence de longueur des deux normales divisée par la vitesse du son.*

Ainsi donc, indépendamment de toutes réflexions sur le sol, les arbres ou les nuages, auxquels on attribue souvent la multiplicité des coups de tonnerre, on entendra en général, pour un éclair donné, un nombre fini de coups de tonnerre parfaitement distincts; ils pourront être raccordés par une résonance ou un grondement continu attribuable soit aux diverses réflexions, soit aux sinuosités le plus souvent très notables de l'éclair.

30. *Discussion complète du cas d'un éclair simple.*  
— Pour analyser de plus près le phénomène très complexe du coup de tonnerre dont nous avons donné le caractère général, considérons d'abord un éclair allant du nuage A au nuage B et composé d'une seule ligne droite.

Tout d'abord, dans le cas d'une vitesse infinie, l'onde sonore et l'onde neutre coïncident, puisque, pour  $V = \infty$ ,

$$\beta = \psi = \frac{\pi}{2}.$$



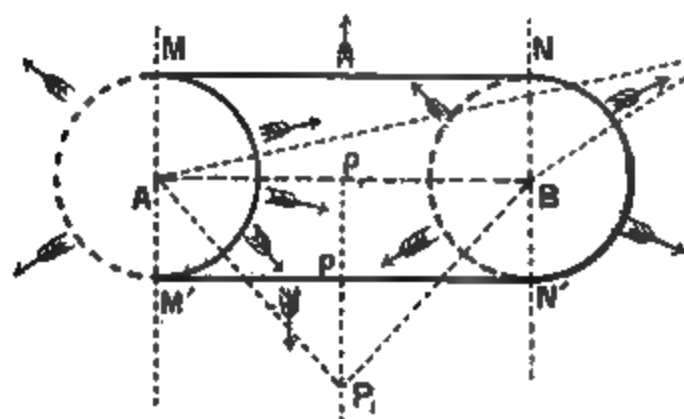
une très brusque variation des propriétés qu'on rencontre en allant de l' $A$  à l' $R$  du côté de l'éclair, se trouve ainsi répartie dans l'espace qui renferme l'onde neutre et l'onde sonore se transmet à travers l'espace sous la forme d'un cylindre droit (cas d'un éclair rectiligne) dont le rayon croissant avec la vitesse du son. Ce mode de propagation résulte le théorème suivant :

*l'intensité sonore d'un coup de tonnerre produit par un éclair rectiligne varie en raison inverse de la distance.*

Il est évident qu'en effet les surfaces successives de l'onde varient comme la distance, et non comme le carré de la distance, ce qui a lieu pour le cas d'une onde sphérique.

La faible couche cylindrique qui contient l'onde sonore ne constitue pas la totalité de l'espace au temps  $t$  et il y a lieu de considérer le champ acoustique tel qu'il est à ce moment.

Fig. 31.



est le nuage de départ, B le nuage d'arrivée, la ligne AB.

NM'N' est l'onde sonore cylindrique qui se propage à partir de A. L'onde sonore cylindrique B est limitée par les deux dem

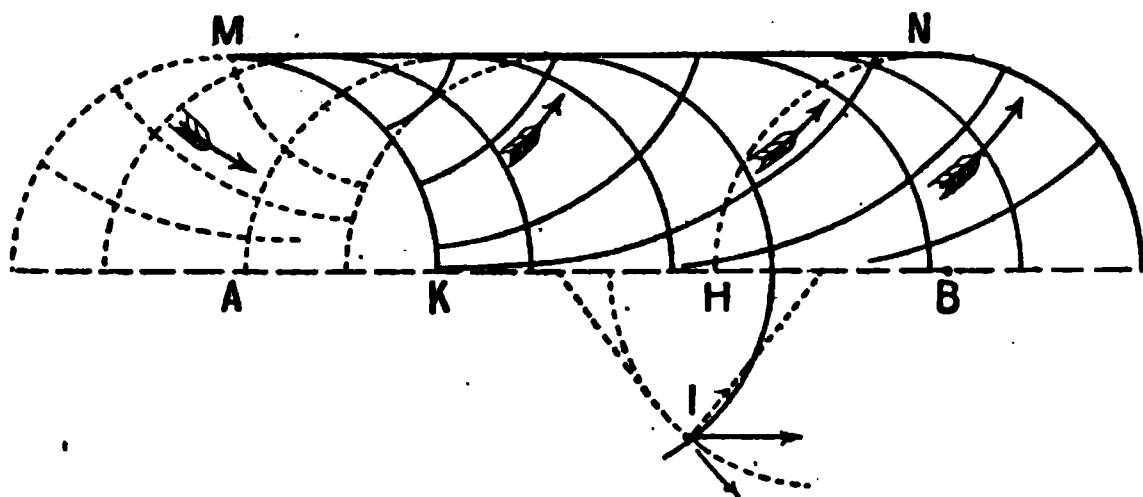
traits pleins; le champ acoustique  $\mathcal{R}$  est limité par les deux demi-sphères en traits interrompus.

Les flèches indiquent le sens de propagation de ces surfaces.

Au passage par l'oreille, les sphères limites donnent naissance à des coups de tonnerre, puisqu'elles correspondent à une variation brusque de l'état du milieu. Mais le caractère de ces coups de tonnerre différera profondément de celui des coups produits sur la surface cylindrique du champ acoustique, car la propagation ayant lieu suivant des sphères, l'intensité sonore y diminuera en raison inverse du carré de la distance. La diminution d'intensité sera donc bien plus rapide.

On appellera *coups de tonnerre de premier ordre* ceux produits au passage de l'onde sonore du champ acoustique et *coups de tonnerre de deuxième ordre* ceux produits par la partie sphérique du champ acoustique.

Fig. 32.



D'après cela l'observateur  $P_1$  entendra

|   |                                                                |
|---|----------------------------------------------------------------|
| 1 | coup de tonnerre du 1 <sup>er</sup> ordre émanant du point $p$ |
| 1 | » 2 <sup>e</sup> » » B                                         |
| 1 | » » » A                                                        |

L'observateur  $P_2$  entendra

|   |                                                             |
|---|-------------------------------------------------------------|
| 1 | coup de tonnerre du 2 <sup>e</sup> ordre émanant du point B |
| » | » » » A                                                     |

Il y a lieu de remarquer que tout le milieu intérieur au nuage acoustique est ébranlé à l'instant  $t$ .

La figure 32 représente les filets fluides, trajectoires orthogonales des sphères élémentaires. Sur une certaine région MNHK, les champs acoustiques  $N$  et  $R$  se recouvrent donnant par leur composition une résultante des vitesses propres dirigée dans le sens du mouvement.

*Éclair angulaire.* — Considérons maintenant un

Fig. 33.

rayon allant du nuage A au nuage B et composé de deux segments AC et CB faisant en C un angle quelconque; nous étudierons les impressions d'un observateur placé en diffé-

rents points du plan de l'éclair. Il percevra toujours trois coups de tonnerre de second ordre provenant des centres d'ébranlement A, B et C, et, suivant les positions qu'il occupera dans le plan, zéro, un ou deux coups de tonnerre de premier ordre.

La figure 33 indique la répartition du plan entre ces régions.

A chaque sinuosité, bifurcation ou angle de l'éclair correspond un point tel que C dont l'effet sera ainsi de multiplier les coups de tonnerre de deuxième ordre (grondements, résonances continus).

Dans les régions marquées 222, ne pénètrent que des coups de tonnerre de deuxième ordre. En raison de leur mode de propagation, leur intensité diminue très rapidement avec la distance. Aussi n'est-il point étonnant de constater, avec les orages éclatant près de l'horizon, qu'on n'entend souvent aucun coup de tonnerre. Le plan moyen de l'éclair ACB étant, en effet, à peu près horizontal, il devient impossible de mener, de la position très oblique qu'occupe l'observateur, une normale à l'éclair ACB.

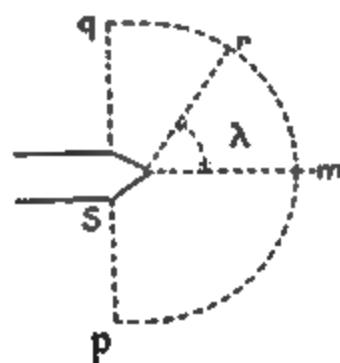
L'observateur P, ne sera donc atteint que par des coups de tonnerre du second ordre, suffisamment éteints par la distance pour que les *orages de chaleur* qu'il observe lui paraissent parfois absolument silencieux.

31 bis. *Éclairs doubles*. — La photographie instantanée reproduit parfois des éclairs qui semblent formés de deux traits parallèles entre lesquels l'air paraît lumineux (voir *Comptes rendus*, 10 avril 1906, *Sur une photographie de l'éclair montrant une incandescence de l'air*, par M. TANCHET). Ces traits forment le contour apparent du champ acoustique saisi par l'appareil photographique un petit instant après la production de l'éclair.



s'atténuant très rapidement à mesure qu'on s'éloigne de ce point. La forme effilée aura pour effet de répartir plus également les vitesses sur la sphère élémentaire et en

Fig. 34.



première approximation, dans une théorie qualitative du phénomène, on pourra admettre l'hypothèse d'une égale répartition des vitesses propres sur la sphère élémentaire.

Fig. 35.

Sillage R

S

34. *Théorie du sillage.* — Soit AS le navire supposé animé d'un mouvement rectiligne uniforme.

La théorie du champ acoustique immédiatement appli-

cable au sillage permet de formuler les théorèmes suivants :

I. *Le sillage N est limité par une onde de front SK faisant avec la route du navire un angle  $\varphi$  tel que*

$$\sin \varphi = \frac{a}{V}.$$

II. *L'onde neutre SH fait avec la route du navire un angle  $\beta$  tel que  $\tan \beta = \frac{a}{V}$ .*

III. *Entre l'onde de front et l'onde neutre deux ondes élémentaires coexistent en chaque point. Entre l'onde neutre et le navire le sillage avant ne comprend en chaque point qu'une seule onde élémentaire.*

IV. *Le sillage R est limité par une onde neutre AI qui fait avec la route du navire un angle  $\beta$  tel que  $\tan \beta = \frac{a}{V}$ . Le sillage N et le sillage R coexistent en un point quelconque du sillage R.*

V. On peut, connaissant  $a$ , estimer la vitesse  $V$  du navire par trois procédés : 1° Mesurer  $\varphi$ ; 2° mesurer  $\beta$ ; 3° mesurer la vitesse relative des ondes du sillage N le long des parois du bateau; cette vitesse relative est  $V - a$ .

VI. Considérons un point M situé entre l'onde de front et l'onde neutre; en ce point se superposent deux ondes élémentaires, l'une de centre P, l'autre de centre Q. Admettons, pour les raisons données plus haut, l'hypothèse d'une répartition régulière des vitesses des molécules sur les ondes élémentaires.

L'intensité relative des deux ondes élémentaires qui se coupent en M sera alors inversement proportionnelle aux carrés des rayons MP et MQ de ces ondes.

L'onde P aura donc une influence prépondérante sur la forme des vagues qui se forment dans la zone HSK; ces vagues auront une orientation presque parallèle à la route du navire, avec une légère obliquité vers l'avant.

VII. Dans le sillage R, les vagues de ce sillage R

seront prépondérantes, vu le rayon très grand des ondes du sillage  $N$ . Leur largeur  $ll'$  sera très considérable relativement aux vagues  $nn'$  du sillage  $N$ . D'ailleurs, la forme du navire en  $A$  ne tend pas à une égale répartition des vitesses sur les ondes élémentaires.

VIII. L'observation de tous ces phénomènes est très aisée <sup>(1)</sup> et s'accorde avec la théorie, spécialement en ce qui concerne *la direction des vagues de la région KSH; la formation des deux ondes neutres SH et SI; la propagation le long du bord d'ondes courtes DD avec une vitesse  $V - a$ ; la formation à l' $R$  du navire de longues vagues de houle telles que  $ll'$ .*

### III. — SUR LE VOL EN TRIANGLE DE CERTAINS OISEAUX.

35. *Hypothèses.* — Certains oiseaux migrateurs adoptent comme ordre de marche normale un triangle dont l'angle au sommet est plus ou moins aigu suivant les espèces.

Voici une tentative d'explication de cette instinctive géométrie.

Nous admettons que les oiseaux qui composent la bande ne se proposent pas d'autre objectif que de rester en bande, c'est-à-dire que chacun d'eux s'efforcera de suivre le *mieux qu'il lui sera possible* son voisin immédiat. Mais c'est non pas sa volonté ou son intelligence qui lui feront choisir la meilleure route, mais son instinct, c'est-à-dire un mécanisme automatique commun à tous les animaux de son espèce.

On sait que la *perception* physiologique d'un phénomène quelconque et l'*acte* que cette perception amène comme conséquence directe sont séparés de la production

---

(1) Pour des vitesses ordinaires des paquebots, 10 à 15 nœuds.

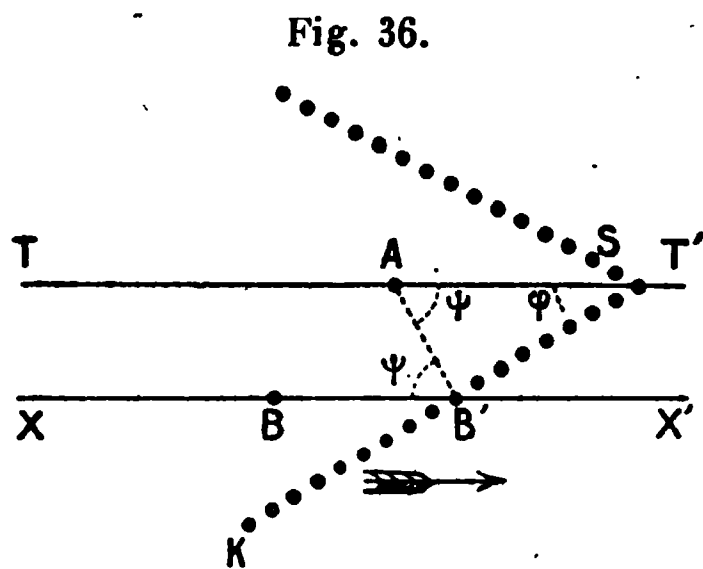


du phénomène excitateur par un intervalle de temps qui n'est jamais nul.

Par suite, si l'oiseau A, guide de l'oiseau B, change au temps  $t$  son mouvement, soit en vitesse, soit en direction, l'oiseau B, solidaire par l'instinct de l'oiseau-guide, ne pourra l'imiter, c'est-à-dire modifier de la même manière son propre mouvement qu'au temps  $t + \theta$ ;  $\theta$  est le temps nécessaire à B pour avoir notion du mouvement de A et pour mettre en train son propre organisme en vue de l'imitation du mouvement de A.

Si donc on considère un milieu continu, dont tous les points seraient des oiseaux possédant tous un même *retard de perception*,  $\theta$  caractéristique de l'espèce, un mouvement quelconque d'un oiseau quelconque se propagera dans ce milieu avec une certaine vitesse  $a$ , telle que  $a = \frac{e}{\theta} \cdot e$  étant l'écartement minimum constant nécessaire aux oiseaux de cette espèce pour voler aisément.

36. *Théorie.* — Supposons alors un oiseau-guide A parcourant une trajectoire TT' d'un mouvement rectiligne et uniforme pour fixer les idées. Soit B un autre



oiseau relié à l'oiseau A par une file d'autres oiseaux représentés par des points. Tous ces oiseaux suivent des trajectoires rectilignes XX' parallèles à TT'.

Arrivé en A, l'oiseau-guide modifie son mouvement d'une manière quelconque. Mais B ne commencera pas

immédiatement à l'imiter; il faut qu'il ait conscience de la modification qu'il doit exécuter et qu'il la prépare dans son organisme.

Ce ne sera donc que rendu en B', c'est-à-dire ayant parcouru l'espace BB' avec la vitesse V, que l'oiseau B ayant perçu la manœuvre à exécuter pourra imiter l'oiseau A.

Mais de A en B' le commandement de l'oiseau-guide sera transmis par la file des oiseaux intermédiaires et, par suite, avec une vitesse  $a$ .

Il en résulte que la position la plus favorable du point B par rapport à A sera celle pour laquelle la somme du temps  $t$  de parcours de BB' avec la vitesse V et du temps  $\theta$  de parcours de AB' avec la vitesse  $a$  sera un *minimum*.

On a rencontré dans la théorie du champ acoustique (16) un problème tout à fait analogue, mais inverse en quelque sorte.

Si, en effet, XX' est la trajectoire parcourue avec la vitesse V par le mobile B et si A est un observateur, le temps minimum mis par le son pour aller de B en B' avec la vitesse V et de B' en A avec la vitesse  $a$  est celui qui correspond au parcours AB', tel que  $\cos \psi = \frac{a}{V}$ .

Il en est de même pour la bande d'oiseaux. Actuellement, l'oiseau B est en B'; il exécute le mouvement qu'exécutait l'oiseau-guide lorsqu'il était en A, tel que  $\cos \psi = \frac{a}{V}$ , un temps  $\frac{AB'}{a}$  avant l'instant actuel.

Les autres oiseaux sont en ligne sur B'T', l'oiseau-guide étant en S. Le demi-angle  $\varphi$  du sommet du vol est tel que  $\sin \varphi = \frac{a}{V}$ .

Les oiseaux situés en aval de B', dans la région B'K, ignorent encore tous les mouvements qu'a faits l'oiseau-guide entre A et S.

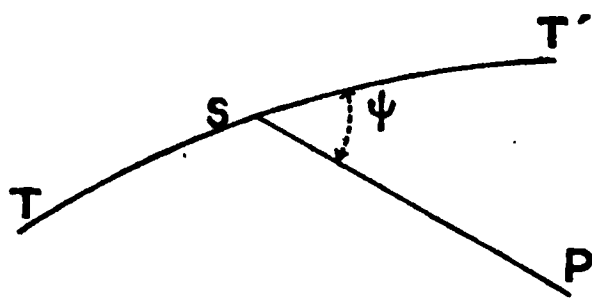
Si, au lieu d'un mouvement rectiligne de l'oiseau-guide, on considérait un mouvement quelconque, la bande d'oiseaux prendrait une forme qui a été déterminée en traitant de celle de l'onde sonore du champ acoustique (Chap. I, § V).

La théorie qui vient d'être indiquée ici donnerait un exemple assez curieux d'une économie d'effort, réalisée par l'instinct d'oiseaux pour lesquels une stricte discipline de marche est rendue nécessaire par la longueur des étapes parcourues dans leurs migrations.

#### IV. — MESURE DES VITESSES DES PROJECTILES.

37. *Principe de la méthode du Général Gossot.* — Soit  $TT'$  la trajectoire dans l'air d'un projectile et  $P$  l'observateur. On sait, par la théorie du champ acoustique (16)

Fig. 37.



que, dans le cas où la vitesse  $V$  du projectile est plus grande que la vitesse  $a$  du son, l'observateur  $P$  entend le bruit du projectile émané d'un certain point  $S$  de la trajectoire, sommet du cône sonore, et que l'angle  $\psi$  que fait la génératrice  $PS$  avec la trajectoire en  $S$  est tel que

$$\cos \psi = \frac{a}{V}.$$

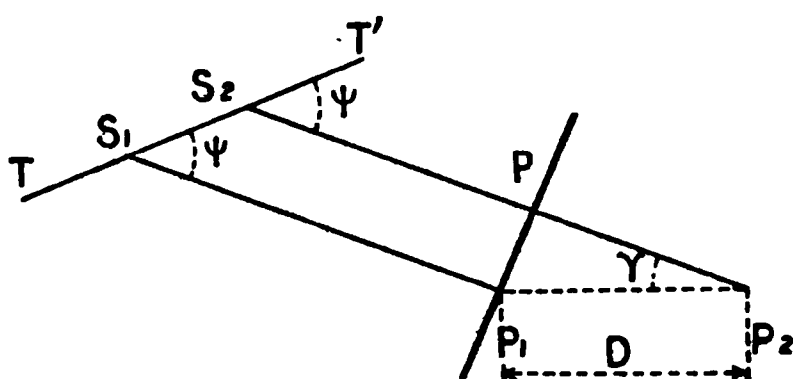
Si donc, 1° on sait expérimentalement déterminer la direction  $SP$ , 2° on connaît l'équation de la trajectoire, on saura calculer l'angle  $\psi$ .

La relation  $\cos \psi = \frac{a}{V}$  fera connaître  $V$ .

38. *Direction de la génératrice sonore.* — Occupons-nous d'abord de rechercher comment on pourra déterminer expérimentalement la direction PS.

Supposons qu'on ait deux *interrupteurs électro-acoustiques*, c'est-à-dire deux appareils qui, fonctionnant sous le choc de l'onde sonore, produisent à cet instant la rupture d'un courant électrique. Ils sont en relation avec un chronographe qui donne le temps  $\Theta$  qui sépare les deux ruptures.

Fig. 38.



Plaçons ces deux interrupteurs  $P_1$  et  $P_2$  au même niveau dans le plan vertical qui contient la trajectoire;  $D$  est leur intervalle.  $P_1S_1$  et  $P_2S_2$  étant les génératrices des deux cônes sonores, nous supposons l'intervalle  $S_1S_2$  assez petit pour que la vitesse du projectile soit supposée constante et la trajectoire rectiligne entre  $S_1$  et  $S_2$ . Les deux droites  $P_1S_1$  et  $P_2S_2$  sont alors parallèles et font un angle  $\psi$  avec  $S_1S_2$ .

Or, on sait que l'onde sonore se propage normalement à  $S_1P_1$  ou  $S_2P_2$  avec la vitesse de son  $\alpha$ . Par suite, quand le premier interrupteur  $P_1$  sera actionné par l'onde sonore, cette onde coupera le plan de la figure suivant la droite  $P_1p$  perpendiculaire sur  $P_2S_2$ .

Le second interrupteur  $P_2$  sera actionné à son tour quand la même onde sera parvenue en  $P_2$ :

Donc le temps  $\Theta$  enregistré par le chronographe relié aux interrupteurs  $P_1$  et  $P_2$  correspond au parcours  $pP_2$  avec la vitesse  $\alpha$  du son.

le triangle  $P_1 p P_2$ , on a

$$p P_2 = D \cos \gamma,$$

$$\theta = \frac{D \cos \gamma}{a}.$$

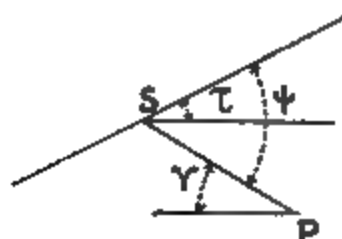
, au lieu du temps  $\theta$ , les chronog-  
tillerie donnent une vitesse  $V_1$ , tell  
itesse  $V_1$  est dénommée dans cett  
zire et on l'aura

$$\cos \gamma = \frac{a}{V_1}.$$

onnaissance expérimentale de  $V_1$   
iner la direction des génératrices  
eu de  $P_1 P_2$ .

*Les trois équations du problème*  
on de la tangente à la trajectoire :  
Si  $\tau$  est supposé connu soit exp  
r un calcul direct, on pourra dédu  
ce de  $\gamma$  et de  $\tau$  par la formule  $\psi =$

Fig. 39.



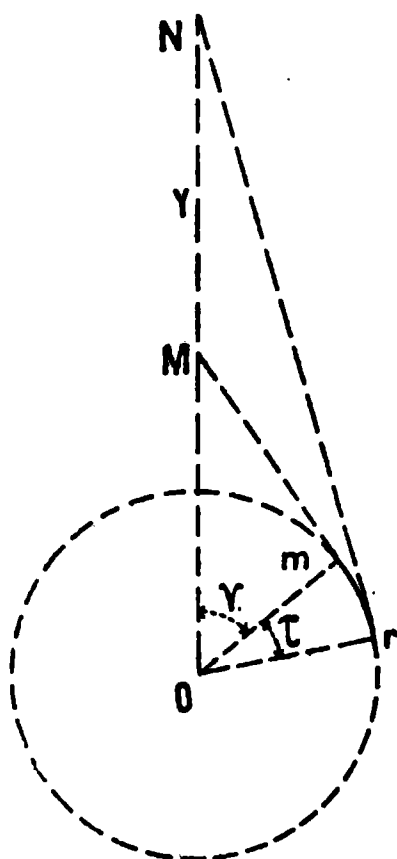
roblème se trouvera donc complèt  
des équations suivantes :

$$\cos \gamma = \frac{a}{V_1}, \quad \psi = \gamma + \tau, \quad V =$$

a vitesse du projectile en S.  
e peut interpréter géométriquement  
le la façon suivante : soit un ce

sur un diamètre  $OY$  prenons  $OM = V_1$  et menons la tangente  $Mm$  à la circonférence. On aura  $\widehat{Mom} = \gamma$ . Par suite, pour avoir la vitesse  $V$ , il suffira de prendre  $\widehat{mon} = \tau$  et de mener en  $n$  une tangente à la circonférence. On aura  $ON = V$ .

Fig. 40.



Remarquons que les angles  $\psi$  et  $\gamma$  qui figurent dans les équations ne sont que des variables auxiliaires qu'on peut éliminer de manière à obtenir une équation unique donnant immédiatement  $V$  en fonction des trois variables  $V_1$ ,  $a$  et  $\tau$ . Cette équation est la suivante :

$$V = V_1 \frac{\cos \tau \pm \sin \tau \sqrt{\frac{V_1^2}{a^2} - 1}}{1 - \frac{V_1^2}{a^2} \sin^2 \tau}.$$

Le signe — correspond au cas où l'on aurait  $\psi = \dot{\gamma} - \tau$  (branche descendante de la trajectoire).



comporte la méthode par suite des erreurs possibles qu'on peut commettre,  $\partial V_1$ ,  $\partial a$ ,  $\partial \tau$ .

On y verra ensuite quelles en sont les limites d'application en pratique, quels procédés de calcul on doit employer, quelles corrections il y a lieu de faire subir aux résultats suivant les circonstances atmosphériques et les dispositions du tir, à quels usages enfin cette méthode est particulièrement destinée et quels services elle a pu rendre à la Commission de Gâvre qui l'emploie régulièrement depuis plus de 15 ans <sup>(1)</sup>.

---

(<sup>1</sup>) Les applications de la théorie du champ acoustique sont sans doute très variées et quelques-unes seulement ont été citées dans ce qui précède.

a. La *théorie du vent* et celle de son action sur les solides qu'il rencontre sont pour ainsi dire les inverses de la théorie du champ acoustique, de même que les ondes fixes formées par un courant liquide, qui heurte un obstacle, sont l'inverse du sillage.

b. Dans la recherche expérimentale du coefficient de *frottement intérieur des gaz*, il y a lieu de faire intervenir l'action du champ acoustique; si, en effet, le frottement intérieur de l'air est mesuré par l'entraînement d'un disque horizontal qui tourne lorsqu'un disque inférieur est mis en mouvement, il y a lieu de remarquer que le même phénomène aurait lieu pour un fluide totalement dénué de frottement intérieur dans lequel tourne un disque *imparfaitement poli*.

c. Les *phénomènes sonores* des projectiles mettent bien en évidence que le son et le bruit ne sont nullement dus, comme on l'enseigne dans les cours élémentaires, à des vibrations de l'air. Une variation suffisamment brusque des vitesses des molécules d'air produit un bruit.

d. La considération du champ acoustique, c'est-à-dire l'inégale répartition du mouvement sur une surface sphérique de propagation, trouverait encore son application dans la théorie des tuyaux ouverts, où la théorie de Helmholtz suppose une répartition uniforme du mouvement communiqué à l'extérieur.



## CHAPITRE III.

## Partie expérimentale.

## I. — LES PHÉNOMÈNES SONORES DES PR

41. *Conditions d'observation.* — L dont nous avons exposé la théorie au ( ne prennent une netteté et une intensité que l'observation en soit aisée que lorsqu mobile devient considérable. Aussi est-ce eu l'occasion de les observer tout d'abor quer ensuite et enfin de les utiliser.

Tant que les vitesses initiales des projec dépassé notablement la vitesse du son, l tique sphérique (ou à peu près sphérique) placement du projectile dans l'air, était par une surface très voisine de l'onde c produite à la bouche de la pièce par la so gaz de la poudre. Aucun phénomène sonc tait perceptible pour un observateur placé l'espace.

Mais, avec l'accroissement continu des nons de la Marine, des phénomènes n bientôt signalés.

Au champ de tir de Gâvre, où l'artiller effectue des expériences journalières, le constate en 1886 que, pour un observateu plan de la trajectoire, la vitesse du son p d'une bouche à feu était constamment plu vitesse théorique.

En moyenne, avec les canons de cette 550<sup>m</sup> de vitesse initiale, la vitesse du son de 369<sup>m</sup>,

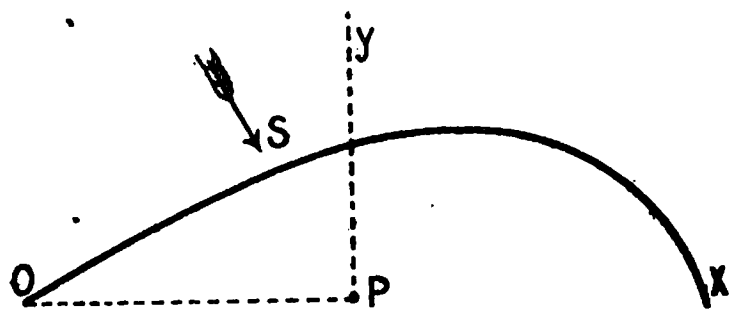
L'explication de ce phénomène pouvait être cherchée dans l'hypothèse que les ébranlements communiqués à l'air par la détonation n'étaient pas très petits et que, de ce fait, la vitesse du son devait être augmentée.

Mais le phénomène ne tarda pas à se préciser et les études entreprises vers cette époque avec le fusil modèle 1886, que l'on tirait dans les champs d'expériences à la vitesse de 700<sup>m</sup>, permirent une observation plus précise.

A l'École de tir de Châlons le capitaine Journée distingue très nettement le bruit du projectile du bruit de la détonation; dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences (<sup>1</sup>), il décrit les faits qu'il a observés, les mesures qu'il a faites et essaye une théorie du phénomène; il énonce que le bruit perçu par un observateur provient du pied de la normale abaissée de l'oreille sur la trajectoire.

42. *Observations de Gâvre.* — A Gâvre, l'attention de la Commission ne cessait de se porter vers l'étude expérimentale de cette question. L'augmentation des vitesses

Fig. 41.



des canons de la Marine était constante et rapide; elles atteignirent bientôt 800<sup>m</sup> pour les canons en service et furent portées à 1000<sup>m</sup> et 1200<sup>m</sup> dans les tirs de polygone.

Le phénomène a donc pu être observé de plus en plus

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 23 janvier 1888.

ractions se sont précisés, et l'on a pu se rendre exact de toutes les circonstances de sa détonation. On peut résumer ainsi qu'il suit l'ensemble des expériences faites à Gâvre.

Une bouche à feu placée en O tire dans une direction quelconque, et qu'un observateur soit placé en P dans le voisinage de ce plan. Le coup de feu est entendu tout d'abord un bruit *sec et court*, correspondant à l'explosion d'un projectile chargé d'explosif dans l'air. Ce bruit semble venir des hautes sphères, et émaner d'un point S situé à l'intersection du plan OPY formé par la verticale de l'observateur et la direction de la pièce. Un *silence complet* suit cette explosion; la durée de ce silence est inversement proportionnelle à la vitesse initiale, l'angle de tir et la distance du point P.

La *détonation* arrive en P à l'observateur, et on peut très nettement provenir de la pièce PO.

Les observations, et la mesure des intervalles de temps, peuvent se faire très facilement dans les expériences balistiques, les procès-verbaux de la Commission de Gâvre en contiennent un très grand nombre. On verra qu'ils sont très exacts et très concordants absolument quant à l'allure générale.

*Détermination du cône sonore.* — La première question qui se posait d'élucider était de savoir de quel point émanait le bruit entendu.

On a examiné les deux hypothèses que le bruit est produit au point d'impact et qu'il chemine dans l'air avec la vitesse du projectile, et qu'il chemine dans l'air avec la vitesse du son. Le capitaine de Labouret, par une élégante démonstration de minimum (16), détermine le point S, et dont le demi-angle au sommet est donné par la relation

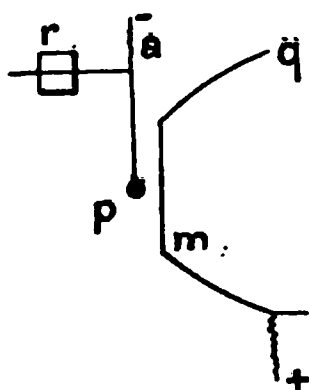
$$\cos \psi = \frac{a}{v}.$$

L'application de la théorie du cône sonore aux tirs de Gâvre était des plus satisfaisantes <sup>(1)</sup>.

Les travaux de MM. Journée et de Labouret furent présentés à la Société française de Physique le 20 janvier 1888 par le général Sebert, qui les commenta dans une Note étendue.

**44. Les interrupteurs électro-acoustiques.** — Aussitôt que la théorie du champ acoustique eut été dotée par le capitaine de Labouret de son premier théorème, le capitaine Gossot, alors membre de la Commission de Gâvre,

Fig. 42.



fit (1889) une application des plus ingénieuses de ces résultats à la mesure des vitesses des projectiles (voir Chap. II, § IV).

Les interrupteurs électro-acoustiques employés à Gâvre pour ces mesures se composent :

1° D'une *membrane* métallique *m* en fer-blanc placée au foyer d'un paraboloïde en laiton *q* ;

2° D'un *pendule métallique* *p* avec contact en platine du centre de la membrane. Ce pendule est relié par une tige à un axe horizontal *a*, et est constamment et régulièrement appuyé contre la membrane par le contre-poids *r*.

Le pendule *p* et le paraboloïde *q* font partie du cir-

---

(<sup>1</sup>) *Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XVI, 1888, p. 369.

cuit d'un chronographe électrique, circuit qui est rompu lors du choc de l'onde sonore contre la membrane *m*.

45. *Travaux postérieurs.* — Les deux branches théoriques et pratiques de l'étude du champ acoustique ont donné lieu à des travaux dont nous donnons plus loin la bibliographie.

Le commandant Hartmann, dans la *Revue d'Artillerie*, donnait en 1890 un résumé des travaux parus, et présentait les photographies balistiques du Dr Mach.

Le colonel Moisson en 1891, le capitaine Jacob en 1892, étudièrent le phénomène au point de vue physique et hydrodynamique, en prenant comme point de départ la loi adiabatique d'écoulement des gaz.

Nous avons en 1893 donné un premier essai de théorie géométrique du phénomène, et nous avons en particulier discuté la condition  $\frac{d^2\theta}{dt^2} > 0$  (23), que le capitaine de Labouret avait interprétée peu exactement; le théorème sur le nombre de coups de tonnerre entendus par un observateur était énoncé dans cette étude.

Un Mémoire plus complet sur le *champ acoustique* a été publié par nous en 1903-1904 dans la *Revue d'Artillerie* (1); nous avons déjà dit que la partie spécialement mécanique devait être tenue pour erronée (voir page 1, la note au bas de la page).

Le présent Mémoire développe et complète la théorie géométrique du champ acoustique.

---

(1) En présentant ce Mémoire à l'Académie des Sciences M. le général Sebert a donné un résumé complet de la question et exposé les divers travaux auxquels elle avait donné lieu (*Comptes rendus*, 10 août 1903).

## II. — PHOTOGRAPHIES BALISTIQUES.

46. *Travaux du Docteur Mach.* — A l'époque même où en France étaient enregistrées les premières observations des phénomènes sonores des projectiles, un savant viennois, le Docteur Mach, abordait la même question par une voie toute différente. Il réussissait, en effet, à photographier les projectiles en mouvement par une méthode optique spéciale qui rendait visibles les surfaces de séparation de fluides d'indices de réfraction différents.

On trouvera l'exposé de la méthode, la description des appareils et le résumé des vues du Docteur Mach sur le sujet dans deux articles que la *Revue d'Artillerie* a publiés en mars 1888 et en octobre 1889.

En Angleterre, le physicien Boys a obtenu de son côté de bonnes épreuves photographiques.

47. *Photographies du Laboratoire central de la Marine.* — L'appareil employé au Laboratoire central de la Marine pour la photographie de balles de fusil en mouvement est disposé comme il suit :

Le fusil F est enveloppé à sa bouche par une boîte G fermée par deux membranes en caoutchouc. Ce dispositif empêche la lueur du coup de venir impressionner la plaque photographique.

Une boîte à sable H reçoit la balle (*fig. 43*).

Le projectile rencontre sur son trajet le fil T qu'il coupe.

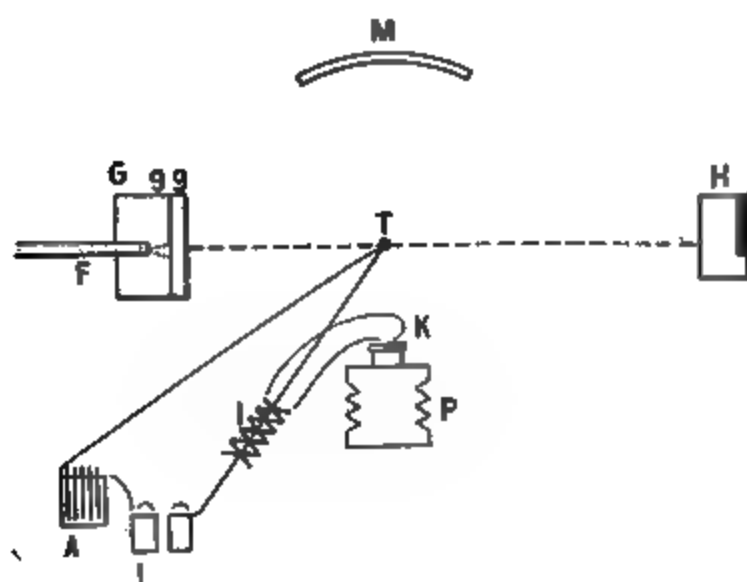
Ce fil est parcouru par un courant primaire fourni par l'*accumulateur A* et qui passe par un *condensateur*.

Un circuit secondaire sera fourni par la *bobine d'induction I* et produira une étincelle en *k* devant l'objectif (*fig. 44*).

L'expérience a lieu dans une chambre obscure et l'objectif de l'appareil photographique P est constamment

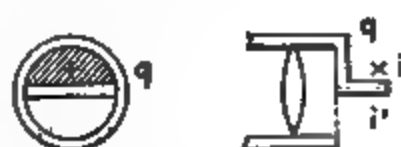
vert. Mais cet objectif est à demi recouvert par une plaque  $q$  devant laquelle en  $i$  on fait éclater l'étincelle.

Fig. 43.



près ce dispositif on se rend compte que l'étincelle électrique  $i$  n'impressionnera pas la plaque sensible.

Fig. 44.



Mais devant l'objectif est un grand miroir sphérique  $M$  placé de telle sorte que l'image réfléchie de l'étincelle  $i$  produise en  $i'$  devant la partie libre de l'objectif. Ces deux réfléchis rencontrent la balle en mouvement qui vient rompre le fil  $T$  : ils donnent donc comme image l'ombre de la balle et la figure des ondes aériennes que leur différence d'indice de réfraction avec les couches au repos de l'air rend visibles.

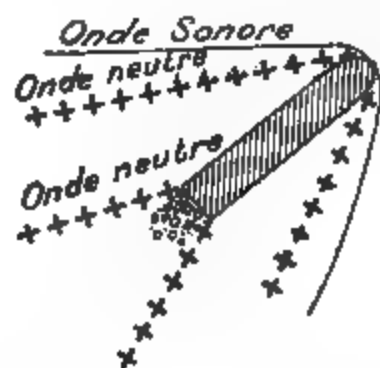
8. *Résultats obtenus.* — Nous donnons ci-après la reproduction de deux des photographies balistiques obtenues au Laboratoire central de la Marine.

On y constate très nettement l'existence des deux

Fig. 45

champs acoustiques *N* et *R*, de l'onde sonore, et de l'onde neutre.

Fig. 46.



Elles reproduisent presque exactement la figure théorique du champ acoustique. A l'avant du projectile sur la



photographie l'onde sonore s'arrondit et l'onde neutre ne touche pas le projectile à la pointe. Ce sont là des perturbations de la région  $\Sigma$  (3), loin de laquelle il faut

Fig. 47.

se placer pour observer les phénomènes dans toute leur simplicité.

### BIBLIOGRAPHIE.

On peut consulter :

1° *Pour la théorie du phénomène.*

Capitaine JACOB. — Note sur la propagation du son produit par le tir des bouches à feu (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XIV, 1886, p. 563).

Capitaine JOURNÉE. — Sur le mode de propagation du son des détonations (*Communication à la Société de Physique*, 1888).

Capitaine DE LABOURET. — Propagation du son pendant le tir (*Mémorial de l'Artillerie de Marine*, t. XVI, 1888, p. 359).

Docteur MACH. — Fixation photographique des phénomènes auxquels donne lieu le projectile pendant son trajet dans l'air (*Revue d'Artillerie*, t. XXXI, 1888, p. 579).

Capitaine HARTMANN. — Expériences de photographie balistique (*Revue d'Artillerie*, t. XXXVII, 1890, p. 62, 397, 493).

Docteur MACH. — Photographies de projectiles en mouvement (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XVIII, 1890, p. 555).

Colonel MOISSON. — Les phénomènes sonores des projectiles (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XIX, 1891, p. 857).

Capitaine JACOB. — Les phénomènes sonores des projectiles (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XX, 1892, p. 33 et 229).

Capitaine CHARBONNIER. — Note sur les phénomènes sonores des projectiles (*Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. XXI, 1893, p. 547).

Lieutenant de vaisseau REVEILLE. — Note sur un phénomène observé pendant le tir des projectiles à grande vitesse initiale (*Revue maritime et coloniale*, novembre 1894).

Commandant CHARBONNIER. — Le champ acoustique (*Revue d'Artillerie*, décembre 1903 et janvier 1904).

Général SEBERT. — Sur l'aérodynamique et la théorie du champ acoustique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 10 août 1903).

Commandant CHARBONNIER. — Traité de Balistique extérieure (Béranger), 1904.

Lieutenant E. CORADIN. — Les ondes aériennes (*Revue générale des Sciences*, février 1904).

## 2° Pour l'application à la mesure des vitesses.

RAPPORT DE LA COMMISSION DE GAVRE, n° 1121. — Mesure des vitesses restantes des projectiles au moyen des phénomènes sonores produits pendant le tir, 1890.

. CI

ermi

. son

6, 2).

N DI

stiles

tir (

181)

Cou.

ava

ure

o-ac

stiles

IN D

des

~~~~~

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VIII (8^e SÉRIE).

	Pages.
Sur les composés alcalins insolubles existant dans les végétaux vivants et dans les produits de leur décomposition, substances humiques, naturelles et artificielles, et sur le rôle de ces composés en physiologie végétale et en agriculture; par M. BERTHELOT.....	5
Recherches sur les composés alcalins insolubles contenus dans les tissus végétaux vivants : plantes annuelles, graminées; par M. BERTHELOT.....	9
Recherches sur les composés alcalins insolubles contenus dans les végétaux vivants (arbres) : chêne; par M. BERTHELOT.....	19
Sur les composés alcalins insolubles formés dans les feuilles mortes; par M. BERTHELOT.....	36
Sur les composés alcalins insolubles formés par les matières organiques contenues dans le terreau; par M. BERTHELOT.	41
Sur les composés alcalins insolubles formés par les substances humiques artificielles d'origine organique; par M. BERTHELOT.....	45
Expériences sur le charbon de bois; par M. BERTHELOT....	51
Recherches sur quelques métaux et minerais trouvés dans les fouilles du Tell de l'Acropole de Suse, en Perse; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.....	57
Sur la préparation des gaz purs; par M. HENRI MOISSAN...	74
Sur les points de fusion et d'ébullition des fluorures de phosphore, de silicium et de bore; par M. HENRI MOISSAN.	84
Sur l'isomorphisme et la loi de Mitscherlich; par M. FRED WALLERANT.....	90
Recherches sur la vitelline; par M. L. HUGOUNENQ.....	115

8^m^e SÉRIE.

AOUT 1906.

UNIV. LI. 100.000
SEP 12 1906

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

HUITIÈME SÉRIE.

AOUT 1906. — T. VIII.

PARIS,
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1906

Ce Recueil paraît tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris.....	30 fr.
France et Algérie.....	34
Union postale.....	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1^{re} Série (1789-1815), 2^e Série (1816-1840) (*rare*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3 ^e Série (1841-1863) <i>avec les Tables</i>	400 fr.
4 ^e Série (1864-1873) <i>avec la Table</i>	308
5 ^e Série (1874-1883) <i>avec la Table</i>	310
6 ^e Série (1884-1893) <i>avec la Table</i>	310
7 ^e Série (1894-1903) <i>avec la Table</i>	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la *Commission des Annales de Chimie* et ses Éditeurs, MM. Masson et C^{ie} mettent à la disposition des savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de *quatre cents francs*, Tables comprises (au lieu de 618^{fr.}, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième et la septième séries sont vendues par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3 ^e Série, 2 ^e volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4 ^e Série, 1 volume.....	8
5 ^e Série, 1 volume.....	10
6 ^e Série, 1 volume.....	10
7 ^e Série, 1 volume	(Sous presse.)

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS,
120, Boulevard Saint-Germain. — PARIS (6^e).

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE
HENRI MOISSAN,

Membre de l'Institut,
Professeur à l'Université de Paris.

Avec la collaboration de MM.

ALOY, ANDRÉ, AUGER, BROCHET, CHABRIER, CHARPY, CHAVANNE, A. COLSON,
COPAUD, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIAÇON,
H. GAUTIER, GIRAN, HÉBERT, LEBEAU, LE CHATELIER, G. LEMOINE,
LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE,
PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :
Marcel GUICHARD

5 FORTS VOLUMES GRAND IN-8 AVEC FIGURES DANS LE TEXTE : 150 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

BERTHELOT (M.). — *Les carbures d'hydrogène (1851-1901). Recherches expérimentales.* Trois volumes grand in-8; 1901, se vendant ensemble.
45 fr.

TOME I : *L'Acétylène : synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Volume de x-414 pages.

TOME II : *Les carbures pyrogénés. — Séries diverses.* Volume de iv-558 pages.

TOME III : *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.* Volume de iv-459 pages.

BERTHELOT (M.), Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — *Archéologie et histoire des Sciences.* Avec publication nouvelle du papyrus grec chimique de Leyde et impression originale du *Liber de Septuaginta* de Geber. In-4 (28×23) de 377 pages avec 8 figures; 1906..... 12 fr.

TABLE DES MATIÈRES.

AOUT 1906

	Pages.
Le chlorure d'yttrium; par M. CAMILLE MATIGNON.....	433
Le chlorure d'ytterbium; par M. CAMILLE MATIGNON.....	410
Sur la propagation du son dans les gros tuyaux cylindriques à propos des expériences de MM. Violle et Vauthier; par M. MARCEL BRILLOUIN.....	443
Recherches sur les uréides. Premier Mémoire : action de l'uréthane sur l'acide pyruvique et ses dérivés; par M. L.-J. SIMON.....	467
Le champ acoustique; par M. le Commandant CHARBONNIER.	501
Table des matières du "Tome VIII de la 8 ^e série.....	575

LIBRAIRIE GEORGES STEINHEIL,

2, rue Casimir-Delavigne, Paris.

LES ORIGINES DE L'ALCHIMIE,

PAR M. BERTHELOT,

Sénateur, Membre de l'Institut.

UN BEAU VOL. IN-8, AVEC DEUX PL. EN PHOTOGRAVURE. 15 FR.

COLLECTION DES ANCIENS ALCHIMISTES GRECS,

PAR M. BERTHELOT,

Sénateur, Membre de l'Institut.

TROIS VOLUMES IN-4..... 80 FR.

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25